

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Katedra bezpečnosti práce a procesů

Klasifikace látek a směsí dle nařízení CLP
Classification of Substances and Mixtures according to
CLP Regulations

Student:

Vedoucí bakalářské práce:

Studijní obor:

Datum zadání bakalářské práce:

Termín odevzdání bakalářské práce:

Szotkowski Pavel

doc. Ing. Ivana Bartlová, CSc.

Bezpečnost práce a procesů

1. 7. 2013

18. 4. 2014

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl/a seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů;
- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním
- své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby 1);
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava (dále jen VŠB – TUO), dostupná k prezenčnímu nahlédnutí;
- beru na vědomí, že VŠB – TUO má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou/bakalářskou práci užít v souladu s § 35 odst. 3 2);
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 1 autorského zákona má právo VŠB – TUO na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 3) odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého VŠB – TUO nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Jméno, příjmení: Pavel Szotkowski

Adresa: Vladislava Vančury 320/39, Hlučín 74801

Dne: 18. Dubna 2014

Podpis:.....

1) zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

2) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užíje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

3) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Místopřísežné prohlášení:

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně.“

V Ostravě dne 18. 4. 2014

.....
Szotkowski Pavel

Poděkování

Velice rád bych poděkoval paní doc. Ing. Ivaně Bartlové, Csc. za odborné vedení, ochotu, cenné rady, vynaložený čas, připomínky a předání mnohých zkušeností při vedení mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat paní Ing. Zuzaně Svobodové za ochotu, cenné rady, vynaložený čas při vedení praktické části bakalářské práce.

Bibliografická citace

SZOTKOWSKI P., *Klasifikace látek a směsí dle nařízení CLP.*, Bakalářská práce. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2014. 89 s.

Anotace

Práce se zabývá klasifikací látek a směsí podle nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1272/2008 (nařízení CLP) a srovnává současné postupy klasifikaci s postupy klasifikace předchozí. V první části práce dochází k seznámení základních pojmů a způsobů klasifikace podle směrnice Rady 67/548/EHS o sbližování právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek (směrnice DSD) a poté k objasnění změn a vydání nařízení CLP a jeho dopady na klasifikaci látek a směsí. V části praktické dochází k provedení klasifikace podle nařízení CLP pro vybrané látky a směs za účelem překlasifikování těchto látek pro společnost BorsodChem MCHZ s.r.o..

Klíčová slova: nařízení CLP, směrnice DSD, nebezpečné látky a směsi, klasifikace

Bibliographical station

SZOTKOWSKI P., *Classification of Substances and Mixtures according to CLP Regulations.*, Thesis. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2014. 89 p.

Abstrakt

The thesis deals with the classification of the dangerous substances and mixtures in accordance with the European Parliament and the Council regulation No. 1272/2008 (CLP regulation) and compares the current procedures for classification with the procedures of the previous classification. The first part is the introduction of basic concepts and methods of classification according to Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labeling of dangerous substances (DSD), and then to explain the changes and the adoption of CLP and its impact on the classification of substances and mixtures. The practical part is about implementation the CLP classifications for selected substances and mixtures for the purpose of reclassifying these substances for BorsodChem MCHZ, s.r.o..

Key words: CLP regulation, DSD directive, dangerous substances and mixtures, classification

Obsah

Úvod.....	9
1 Vývoj v oblasti klasifikace látek a směsí.....	11
1.1 Klasifikace dle směrnic DSD a DPD - (stará klasifikace)	12
1.2 Stará klasifikace a její pojmy	15
1.3 Volba R-vět a S-vět.....	19
1.4 Harmonizovaná klasifikace a jednotlivé postupy při tvorbě klasifikace	21
1.4.1 Použití harmonizované klasifikace	22
1.4.2 Použití samostatné klasifikace (self classification)	23
1.4.3 Rozhodnutí o klasifikaci	23
1.4.4 Přezkoumání stávající klasifikace.....	23
2 Význam a požadavky nařízení CLP.....	24
2.1 Nejdůležitější prvky nařízení CLP	24
2.1.1 Třídy nebezpečnosti.....	27
Třídy nebezpečnosti – pro fyzikální nebezpečí	28
Třídy nebezpečnosti pro zdraví.....	28
Třídy nebezpečnosti pro životní prostředí	29
2.2 Výhody nařízení CLP a zdůraznění změn.....	31
Terminologie.....	31
Kritéria	31
Prvky označení.....	31
Postupy.....	32
2.3 Souvislost SEVESO III direktivy s nařízením CLP.....	33
3 Praktická část	35
3.1 Společnost BorsodChem MCHZ, s.r.o., a její vývoj.....	35
3.1.1 Produkty.....	36
4 Všeobecný postup při klasifikaci podle nařízení CLP	38
4.1 ECHA.....	38
4.2 Zdroje	38
4.2.1 Obecný postup	39
4.3 Shromáždění dostupných informací.....	40
4.3.1 Spolehlivost informací.....	40

5	Klasifikace – dicyklohexylamin technický.....	42
5.1	Minimální klasifikace.....	42
5.2	Postup.....	43
5.2.1	Posouzení tříd pro fyzikální nebezpečnost	43
5.2.2	Posouzení tříd nebezpečnosti pro zdraví	44
5.2.3	Posouzení tříd nebezpečnosti pro životní prostředí	49
5.2.4	Závěr klasifikace dicyklohexylaminu	55
6	Klasifikace - N, N-dimetylisopropylamin	56
6.1	Postup.....	57
6.1.1	Posouzení tříd pro fyzikální nebezpečnost	57
6.1.2	Posouzení tříd nebezpečnosti pro zdraví	58
6.1.3	Posouzení tříd nebezpečnosti pro životní prostředí	62
6.1.4	Závěr klasifikace N, N-dimetylisopropylaminu	66
7	Klasifikace Hydrazin hydrátu 24%.....	67
7.1	Postup podle DSD.....	68
7.2	Postup podle CLP.....	72
7.3	Závěr klasifikace směsi hydrazin hydrát 24%	77
	Závěr	78
	Použité zdroje	80
	Seznam zkratk	84
	Seznam tabulek	86
	Seznam obrázků.....	88
	Seznam příloh	89

Úvod

S chemickými látkami a směsmi (přípravky) se setkáváme v každodenním životě a to nejen při jejich výrobě a zpracování, ale jsou obsaženy téměř ve všech produktech, které má člověk zakoupit, nebo jej obklopují všude, kde se v průběhu dne nachází. Tyto látky jsou nepostradatelné pro naše zdraví, životní styl a mohou přímo nebo nepřímo ovlivnit náš život. Je proto velice důležité znát jejich skutečný vliv na naše zdraví a životní prostředí. V Evropě je v současné době registrováno přibližně 100 000 nebezpečných látek. EU disponuje rozsáhlou chemickou výrobou, proto je velmi důležité přizpůsobovat současnou legislativu bezpečnostním požadavkům i pokroku moderní doby a technologickému vývoji.

V rámci zajištění bezpečnosti životního prostředí, života a zdraví nejen zaměstnanců, kteří se na denní bázi dostávají do styku s nebezpečnými chemickými látkami, byla zavedena směrnice 67/548/EHS o sbližování právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek, neboli v současné době její nejčastěji používané synonymum „stará klasifikace“ nebo zkráceně směrnice DSD (Dangerous Substances Directive). Pro směsi byla zavedena směrnice evropského parlamentu a Rady 1999/45/ES ze dne 31. května 1999 o sbližování právních a správních předpisů členských států týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných přípravků, zkráceně směrnice DPD (Dangerous Preparatives Directive). Účelem obou směrnic bylo sblížení právních a správních předpisů členských států, pokud šlo o klasifikace, balení a označování nebezpečných látek a směsí, které byly uváděny na trh v členských státech Společenství.

Právě tyto směrnice byly implementovány do komplexní legislativy České republiky, která byla postupně upravována a novelizována. Novelizace byly provedeny, především vydáním nařízení REACH a rovněž nařízením EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006, zkráceně nařízení CLP (Classification, labelling and packaging of substances and mixtures) - tzv. „nová klasifikace“.

Jelikož je ale překlasifikování starých nebo nová klasifikace nebezpečných látek a zejména směsí (přípravků) velmi složitou problematikou, je cílem bakalářské práce podívat se

podrobněji na samotné postupy klasifikace. Ke klasifikaci nebezpečných látek a směsí podle směrnice DSD a nařízení CLP poskytne veškeré podklady společnost BorsodChem MCHZ s.r.o., překlasifikování bude realizováno pro vybrané látky a směsi.

1 Vývoj v oblasti klasifikace látek a směsí

Pro bližší seznámení s problematikou zajištění zdraví člověka a ochrany životního prostředí před působením nebezpečných látek a směsí bude stručně vysvětlen vývoj v této oblasti.

První zákon, který v České republice řešil komplexně oblast chemických látek, byl zákon č. 157/1998 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích. Zákon zavedl povinnost registrace nových chemických látek u výrobců a dovozců, povinnost poskytovat informace úřadům, **povinnost klasifikace** a v neposlední řadě také označování a balení chemických látek a přípravků a povinnost poskytovat bezpečnostní list. Roku 2003 byl přijat nový chemický zákon a to zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, jehož úkolem bylo implementovat evropskou legislativu do českého předpisu. Neobsahoval již oblast nakládání s nebezpečnými látkami od jejich vzniku až po jejich likvidaci. Velké změny v české legislativě nastaly při implementaci nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky (nařízení REACH). V souvislosti se vznikem nařízení REACH vešel v platnost zákon č. 371/2008 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích. Touto novelizací byly vyňaty části ze zákona č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, týkající se registrace chemických látek, bezpečnostního listu, hodnocení rizika látek nebezpečných pro zdraví a životní prostředí. Tyto části jsou řešeny přímo v nařízení REACH.

Přes všechny provedené změny však stále existoval problém nejednotnosti klasifikace, označování a balení nebezpečných látek. Tento problém zapříčiňoval potíže v oblasti obchodu, dopravy a průmyslu a právě z tohoto důvodu byl Organizací Spojených Národů (OSN) zpracován Globálně Harmonizovaný Systém klasifikace a označování chemikálií (GHS). Za účelem implementace tohoto do předpisů EU bylo vydáno nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (nařízení CLP). Cílem nařízení CLP je sjednotit rozdíly v klasifikaci, označování a balení nebezpečných látek, a to ve všech zemích EU, které toto nařízení musí zohlednit ve své legislativě. Nejen České republice,

ale všech státech EU, nabylo nařízení CLP platnosti dne 20. ledna 2009. S tímto nařízením souvisel vznik nového, dosud platného „chemického zákona“, a to zákona č. 350/2011 Sb. o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon), který zrušil zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích. V současné době je kladen čím dál větší důraz na bezpečnost práce a ochranu života a zdraví člověka, proto došlo v nařízení CLP k detailnějšímu způsobu a podmínkám klasifikace, na základě nově získaných nebo doplněných informací o nebezpečných vlastnostech látek nebo směsí. Na základě těchto informací dochází k novým vyhodnocením vlastností posuzovaných látek, které vedou ke konkrétnějšímu a přesnějšímu zařazení nebezpečných látek. [1],[2]

1.1 Klasifikace dle směrnic DSD a DPD - (stará klasifikace)

První povinností, kterou musí splnit výrobce, zhotovitel nebo dovozce před uvedením látky nebo přípravku na trh, je provést hodnocení zjištěných vlastností chemických látek a přípravků a zařadit je do jednotlivých skupin nebezpečnosti tzn. provést klasifikaci. Systém klasifikace je založen na výsledcích metod zkoušení nebezpečných vlastností chemických látek a přípravků. Nezbytnou podmínkou pro vzájemné uznávání výsledků zkoušek je zajištění systémů kontroly kvality práce v laboratořích, které zkouší vlastnosti látek a přípravků pro účely registrace – byl zaveden systém správné laboratorní praxe. [1]

Pokud látka nebo přípravek nejsou klasifikovány nebo jsou klasifikovány v rozporu se zákonem, je povinen zajistit jejich klasifikaci první příjemce.

Při klasifikaci látky nebo přípravku se nepřihlíží k nebezpečným látkám, příměsím nebo nečistotám, jejichž koncentrace je nižší, než jsou minimální koncentrace uvedené v tabulce 1 (příloha č. 1 chemického zákona), pokud nejsou stanoveny v seznamu závažně klasifikovaných nebezpečných látek koncentrace nižší. [1]

Chemické látky se klasifikují:

- Podle seznamu závažně klasifikovaných nebezpečných látek, který vychází z přílohy I směrnice 67/548/EHS (DSD).

- V případě, že nejsou zapsány v Seznamu, podle Seznamu nových látek – ELINCS, zveřejněném Ministerstvem životního prostředí na Portálu veřejné správy.
- V případě, že nejsou klasifikovány podle výše uvedeného, podle obecných postupů pro hodnocení a označování nebezpečných vlastností látek přípravků, na základě údajů o jejich nebezpečných vlastnostech získaných z odborných pramenů nebo na základě údajů získaných zkoušením. [1]

Povinnost klasifikovat a označovat nebezpečné látky a přípravky, byla zavedena už v roce 1967 a to směrnicí 67/548/EHS, která má k dnešnímu znění 31 aktualizací a byla plně implementována spolu se směrnicí evropského parlamentu a rady 1999/45/ES ze dne 31. května 1999 o sbližování právních a správních předpisů členských států týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných přípravků také do české legislativy a to do tehdejšího tzv. „chemického zákona“ – zákonu č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů, který nabyl účinnosti 1. 5. 2004. K vydání tohoto zákona došlo z důvodu nutnosti přesnější implementace směrnice DSD za účelem větší harmonizace. K další výrazné změně došlo v roce 2011, kdy byl tehdejší chemický zákon nahrazen současným, platným chemickým zákonem č. 350/2011 Sb., který nabyl účinnosti k 1.1.2012. Jako ke každému předchozímu chemickému zákonu, i k tomuto byly vytvořeny náležité prováděcí předpisy. Pro účel této práce je z hlediska klasifikace nejdůležitější vyhláška č. 402/2011 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností chemických látek a chemických směsí a balení a označování nebezpečných chemických směsí. Tato vyhláška přejala podrobnosti o postupu hodnocení a klasifikace z vyhlášky Ministerstva průmyslu a obchodu č. 389/2008 Sb., kterou se měnila vyhláška č. 232/2004 Sb., o provádění některých ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů, týkající se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a chemických přípravků. Prováděcí předpis stanovoval: [1]

- seznam závazně klasifikovaných nebezpečných chemických látek a způsob jeho používání,
- obecné postupy pro hodnocení a označování nebezpečných chemických látek a přípravků,

- konvenční výpočtové metody hodnocení nebezpečných vlastností chemických látek a přípravků základě vlastností fyzikálně chemických, nebezpečných pro zdraví a nebezpečných pro životní prostředí,
- podrobnosti způsobu označování nebezpečných chemických látek a přípravků, které mohou představovat specifické nebezpečí pro zdraví nebo životní prostředí,
- náležitosti obalů určitých nebezpečných přípravků určených k prodeji spotřebiteli,
- výstražné symboly a písemné označení nebezpečných vlastností fyzikálně chemických a vlastností nebezpečných pro zdraví nebo životní prostředí,
- standardní věty označující specifickou rizikovost (R-věty),
- standardní pokyny pro bezpečné zacházení (S-věty). [1]

Postup klasifikace chemických látek a přípravků byl tedy následující:

- a. zjišťování nebezpečných vlastností chemické látky nebo přípravků
- b. hodnocení zjištěných vlastností,
- c. zařazení chemické látky nebo přípravku do jednotlivých skupin nebezpečnosti.

Zkoušení nebezpečných vlastností chemických látek nebo přípravků musí být prováděno u látek a přípravků ve stavu, v jakém se uvádějí na trh. [1]

Tabulka 1 Minimální koncentrace nebezpečných látek, které se berou v úvahu při klasifikaci látek a přípravků [3]

Kategorie nebezpečnosti látky	Koncentrace, která se bere v úvahu pro:	
	plynné přípravky [obj. %]	látky a přípravky jiné než plynné [hmot. %]
Vysoce toxické	0,02	0,1
Toxické	0,02	0,1
Karcinogenní, kategorie 1 nebo 2	0,02	0,1
Mutagenní, kategorie 1 nebo 2	0,02	0,1
Toxické pro reprodukci, kategorie 1 nebo 2	0,02	0,1
Zdraví škodlivé	0,2	1
Žíravé	0,02	1
Dráždivé	0,2	1
Senzibilizující	0,2	1
Karcinogenní, kategorie 3	0,2	1
Mutagenní, kategorie 3	0,2	1
Toxické pro reprodukci, kategorie 3	0,2	1
Nebezpečné pro životní prostředí s přiřazeným symbolem N		0,1
Nebezpečné pro ozónovou vrstvu Země	0,1	0,1
Nebezpečné pro životní prostředí bez přiřazeného symbolu N		1

1.2 Stará klasifikace a její pojmy

K tomu abychom porozuměli problematice klasifikace nebezpečných látek a přípravků, je třeba porozumět základním pojmům, které byly zavedeny už ve směrnici DSD [5] a poté byly také přejaty do směrnice DPD. Nicméně ačkoliv došlo k vědeckotechnickému a časovému vývoji, tyto pojmy tvoří základ nařízení CLP [11], které z těchto dvou směrnic

vychází a pouze byly doplněny nebo upřesněny. Provedené změny a úpravy jsou rozpracovány v příloze 1.

Ve směrnici DSD a DPD se využívá dále uvedených pojmů:

„Látkami“ se rozumějí chemické prvky nebo jejich sloučeniny v přírodním stavu nebo získané výrobním procesem včetně všech přídatných látek nutných k uchování stability výrobků a všech nečistot vznikajících v použitém procesu, ale s vyloučením všech rozpouštědel, která je možno oddělit bez ovlivnění stability látky nebo změny jejího složení.

„Přípravky“ se rozumějí směsi nebo roztoky složené ze dvou nebo více látek.

Výrobce je osoba, která vyrábí nebo jen vyvinula látku nebo přípravek, které hodlá uvést na trh.

Uvedení na trh je každé úplatné nebo bezúplatné předání látky nebo přípravku v České republice jejich výrobcem. Za uvedení na trh se považuje též dovoz látky nebo přípravku.

Uvedení do oběhu je úplatné nebo bezúplatné předání látek nebo přípravků jiné osobě po jejich uvedení na trh.

Výrobce, dovozce nebo následný uživatel, který uvádí na trh látku nebo směs, ji v závislosti na intenzitě jejích nebezpečných vlastností při klasifikaci zařazuje do jedné nebo více **skupin nebezpečnosti**, kterými jsou látky a přípravky: [3]

a) výbušné - pevné, kapalné, pastovité nebo gelovité látky a přípravky, které mohou rovněž reagovat exotermicky bez přístupu vzdušného kyslíku, přičemž rychle uvolňují plyny, a které za definovaných zkušebních podmínek detonují, rychle deflagrují nebo po zahřátí vybuchují, pokud jsou v částečně uzavřeném prostoru

b) oxidující - látky a přípravky, které vyvolávají vysoce exotermickou reakci ve styku s jinými látkami, zejména hořlavými

c) extrémně hořlavé - kapalné látky a přípravky, které mají extrémně nízký bod vzplanutí a nízký bod varu, a plynné látky a přípravky, které jsou hořlavé ve styku se vzduchem při pokojové teplotě a tlaku

d) vysoce hořlavé:

- látky a přípravky, které se mohou zahřívat a nakonec se vznítí ve styku se vzduchem při pokojové teplotě bez jakéhokoliv použití energie, nebo
- pevné látky a přípravky, které se mohou snadno vznítit po krátkém styku se zdrojem zapálení a které pokračují v hoření nebo shoří po jeho odstranění, nebo
- kapalně látky a přípravky, které mají velmi nízký bod vzplanutí, nebo
- látky a přípravky, které ve styku s vodou nebo vlhkých vzduchem uvolňují vysoce hořlavé plyny v nebezpečných množstvích, [1],[4]

e) *hořlavé* - kapalně látky a přípravky, které mají nízký bod vzplanutí,

f) *vysoce toxické* - látky a přípravky, které při vdechnutí, požití nebo při absorpci kůží ve velmi malých množstvích způsobují smrt nebo akutní nebo chronické poškození zdraví,

g) *toxické* - látky a přípravky, které při vdechnutí, požití nebo při absorpci kůží v malých množstvích způsobují smrt nebo akutní nebo chronické poškození zdraví,

h) *zdraví škodlivé* - látky a přípravky, které při vdechnutí, požití nebo při absorpci kůží mohou způsobit smrt nebo akutní nebo chronické poškození zdraví,

i) *žiravé* - látky a přípravky, které mohou zničit živé tkáně při styku s nimi

j) *dráždivé* - látky a přípravky bez žiravých účinků, které mohou při okamžitém, dlouhodobém nebo opakovaném styku s kůží nebo sliznicí vyvolat zánět,

k) *senzibilizující* - látky a přípravky, které jsou schopné při vdechování nebo při průniku kůží vyvolat hypersenzibilizující reakci, takže při další expozici dané látce nebo přípravku vzniknou charakteristické nepříznivé účinky,

l) *karcinogenní* - látky a přípravky, které při vdechnutí nebo požití nebo průniku kůží mohou vyvolat rakovinu nebo zvýšit její výskyt

m) *mutagenní* - látky nebo přípravky, které při vdechnutí nebo požití nebo průniku kůží mohou vyvolat dědičné genetické poškození nebo zvýšit jeho výskyt,

n) *toxické pro reprodukci* - látky nebo přípravky, které při vdechnutí nebo požití nebo průniku kůží mohou vyvolat nebo zvýšit výskyt nedědičných nepříznivých účinků na potomstvo nebo zhoršení mužských nebo ženských reprodukčních funkcí nebo schopností,

o) nebezpečné pro životní prostředí - látky nebo přípravky, které při vstupu do životního prostředí představují nebo mohou představovat okamžité nebo pozdější nebezpečí pro jednu nebo více složek životního prostředí [1][4]

Každé vlastnosti, kterou nebezpečná látka nebo přípravek disponuje, náleží písmenné označení (viz tabulka 2), včetně příslušného symbolu.

Tabulka 2 písemné označení nebezpečných vlastností

nebezpečná vlastnost	písemné označení
výbušný	E
oxidující	O
extrémně hořlavý	F+
vysoce hořlavý	F
vysoce toxický	T+
toxický	T
zdraví škodlivý	Xn
žiravý	C
dráždivý	Xi
nebezpečný pro životní prostředí	N

Byly objasněny pojmy týkající se vlastností látek i směsí a skupiny nebezpečnosti. Je třeba uvést, že v chemickém zákonu [3] jsou zapracovány následující doplnění.

Výrobce, dovozce nebo následný uživatel, který uvádí na trh látku nebo směs, ji zařazuje podle intenzity jejich nebezpečných vlastností do jedné nebo více skupin nebezpečnosti s upřesněním pro látky nebo směsi karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci.

a) látky nebo směsi karcinogenní

- *kategorie 1* - karcinogenní látka nebo směs, u níž existuje průkazná souvislost mezi expozicí člověka látce nebo směsi a vznikem rakoviny,

- *kategorie 2* – karcinogenní látka nebo směs, pro kterou existují dostatečné důkazy pro vznik rakoviny na základě dlouhodobých studií na zvířatech,
- *kategorie 3* – karcinogenní látka nebo směs, pro kterou existují některé důkazy pro vznik rakoviny na základě studií na zvířatech, avšak tyto důkazy nejsou postačující pro zařazení látky nebo směsi do kategorie 2. [1]

b) látky nebo směsi mutagenní

- *kategorie 1* – mutagenní látka nebo směs, pro niž existují dostatečné důkazy pro souvislost mezi expozicí člověka látce nebo směsi a poškozením dědičných vlastností
- *kategorie 2* - mutagenní látka nebo směs, pro niž existují dostatečné důkazy pro poškození dědičných vlastností na základě dlouhodobých studií na zvířatech,
- *kategorie 3* - mutagenní látka nebo směs, pro niž existují některé důkazy pro poškození dědičných vlastností na základě studií na zvířatech, avšak tyto důkazy nejsou postačující pro zařazení látky nebo směsi do kategorie 2. [1]

c) látky nebo směsi toxické pro reprodukci

- *kategorie 1* – látka nebo směs toxická pro reprodukci, pro niž existují dostatečné důkazy pro souvislost mezi expozicí člověka látce nebo směsi a poškozením fertility nebo vznikem vývojové toxicity,
- *kategorie 2* - látka nebo směs toxická pro reprodukci, pro niž existují dostatečné důkazy pro poškození fertility nebo vznik vývojové toxicity na základě dlouhodobých studií na zvířatech,

kategorie 3 - látka nebo směs toxická pro reprodukci, pro niž existují některé důkazy pro poškození fertility nebo vznik vývojové toxicity na základě studií na zvířatech, avšak tyto důkazy nejsou postačující pro zařazení látky nebo směsi do kategorie 2. [1]

1.3 Volba R-vět a S-vět.

Na základě klasifikace se provádí volba výstražného symbolu (výstražných symbolů), standardní věty (standardních vět) označující specifickou rizikovost (R- vět) a standardních

pokynů pro bezpečné nakládání (S-vět). R-věty a S-věty jsou základními ukazateli pro nebezpečné chemické látky, jejich úkolem poukázat na riziko a zajistit bezpečné používání.[6]

R-věty

- označují tzv. specifickou rizikovost, jedná se o popis fyzikálně-chemických, environmentálních a zdravotních rizik látky
- jsou součástí klasifikace

Po vyhodnocení veškerých přístupných informací charakterizujících nebezpečné vlastnosti látky nebo směsi se daná látka označí R-větou. Látka nebo směs může být označena několika R-větami, podle toho, kolika nebezpečnými vlastnostmi disponuje. Seznam R-vět je uveden v příloze č. 6 vyhlášky č. 402/2011 Sb. [7]


S-věty

- poskytují informace o bezpečném skladování, nakládání, likvidaci, poskytování první pomoci a ochraně zaměstnanců
- nejsou součástí klasifikace, ale součástí označování. [7]

R a S-věty musí být uvedeny u přípravků, které obsahují přinejmenším jednu substanci, klasifikovanou jako nebezpečnou buď pro člověka, nebo životní prostředí, nebo pokud je přípravek považován za nebezpečný v jiném ohledu. Seznam S-vět je uveden v příloze č. 7 vyhlášky č. 402/2011 Sb. [7]

Pro názornost je v tabulce 3 uvedena klasifikace dicyklohexylaminu podle směrnice DSD (stará klasifikace). Sloupce s bílým odstínem představují identifikační část dané látky, sloupce s modrým odstínem značí klasifikaci a sloupce s odstínem zeleným představují označení a balení dicyklohexylaminu. Tato látka byla vybrána záměrně, protože bude předmětem praktické části, kdy bude popsán postup při jejím překlasifikování podle nařízení CLP.

Tabulka 3 Stará klasifikace dicyklohexylaminu [15], [16]

Název látky	EINECS	číslo CAS	Klasifikace	R-věty	S-věty	Symbol
dicyklohexylamin	202-980-7	101-83-7	Xn C N	R22 R34 R50/53	S1/2 S26 S36/37/39 S45 S60 S61	

1.4 Harmonizovaná klasifikace a jednotlivé postupy při tvorbě klasifikace

Stejně jako v případě původní směrnice 67/548/EHS, tak i v případě nařízení CLP je používána tzv. harmonizovaná klasifikace látek. Rozhodnutí o určité klasifikaci pro látku/směs přijímá především její dodavatel, pak hovoříme o „**samostatné klasifikaci**“ (self classification). V určitých případech je rozhodnutí o klasifikaci látky přijímáno na úrovni celé EU, což je pak nazýváno jako „**harmonizovaná klasifikace**“. V tomto případě pak dodavatelé látky musí automaticky použít harmonizovanou klasifikaci. Návrh na změnu harmonizované klasifikace a označení pro látky podávají výrobci nebo dovozci prostřednictvím příslušné národní autority členského státu EU (Ministerstvo životního prostředí ČR). [8]

K tomuto může dojít ve třech situacích:

1. je-li látka buď karcinogenní, mutagenní, toxická pro reprodukci a/nebo senzibilizátorem dýchacích cest;
2. je-li látka účinnou látkou v biocidních přípravcích nebo přípravcích na ochranu rostlin nebo
3. existuje-li potřeba změnit harmonizovanou klasifikaci na úrovni EU, pokud lze poskytnout zdůvodnění prokazující potřebu takového opatření.

Ve směrnici DSD [5] tvořila seznam harmonizované klasifikace příloha I, která byla transponována také do nařízení CLP, a to konkrétně do přílohy VI, část 3.1 tabulka 3.2 přílohy VI obsahuje původní a nepřevedené klasifikace přílohy I směrnice DSD. [8]

Příloha VI nařízení CLP je členěna do tří částí:

- První část obsahuje úvod k seznamu harmonizovaných klasifikací a označení včetně informací uvedených pro každý záznam a souvisejících klasifikací a standardních vět o nebezpečnosti v tabulce 3.1;
- Druhá část přílohy stanoví obecné zásady přípravy dokumentace k návrhu a odůvodnění harmonizované klasifikace a označování látek;
- Poslední část přílohy obsahuje seznam nebezpečných látek, pro něž byly na úrovni EU stanoveny harmonizované klasifikace a označení. [8]

1.4.1 Použití harmonizované klasifikace

Nařízení CLP stanoví, že použití harmonizované klasifikace je pro výrobce, dovozce a následné uživatele povinné. Obecně by se mělo při použití harmonizované klasifikace postupovat dle následujícího postupu:

- Připravit si tab. 3.1 přílohy VI nařízení CLP;
- Nalézt v tabulce relevantní látku;
- Zjistit zda u dané látky je uvedena poznámka (pravý sloupec tabulky). Pokud ano, pak se použijí pravidla uvedená v poznámce. Pokud poznámka uvedena není, pak postupujte přímo dalším krokem;
- Mají některé z tříd nebezpečnosti uvedenou minimální klasifikaci? Pokud ne, pak použijte harmonizovanou klasifikaci uvedenou v tab. 3.1 přílohy VI. Pokud ano, postupujte dále;
- Máte k dispozici údaje či informace, které vedou ke stanovení závažnější klasifikace, než je minimální klasifikace pro danou třídu nebezpečnosti? Pokud odpovídáte ano, pak použijte pro tuto třídu nebezpečnosti závažnější klasifikaci, než je minimální klasifikace. (Co znamená minimální klasifikace, bude vysvětleno v praktické části této práce.) Pokud ne, postupujte dále;
- Znáte-li u látky její fyzikální stav, použijete-li převodní tabulku v příloze VII nařízení CLP, lze získat přesnější klasifikaci, než je klasifikace minimální. V tomto případě použijete přesnější klasifikaci, a v druhém případě použijete pro danou třídu

nebezpečnosti minimální klasifikaci. Postup použití harmonizované klasifikace je znázorněn v příloze 1 této práce. [8]

1.4.2 Použití samostatné klasifikace (self classification)

Použití samostatné klasifikace vychází z pravidel uvedených v hlavě II (klasifikace nebezpečnosti) nařízení CLP. Vlastní klasifikaci látky nebo směsi představují následující kroky:

- Shromažďování dostupných informací;
- Posouzení dostatečnosti a spolehlivosti získaných informací;
- Srovnání informací s klasifikačními kritérii; [8]

1.4.3 Rozhodnutí o klasifikaci

Dodavatel může také alternativně použít převodní tabulky z přílohy VII nařízení CLP. Tyto tabulky umožňují převod existujících klasifikací dle původních směrnic na klasifikace podle nařízení CLP. Jejich použití je limitováno následujícími dvěma podmínkami, které musejí být splněny zároveň. [8]

Látka již byla klasifikována před 1. prosincem 2010 podle směrnice 67/548/EHS nebo směs již byla klasifikována před 1. červnem 2015 podle směrnice 1999/45/ES a zároveň pro příslušnou třídu nebezpečnosti nejsou k dispozici žádné další údaje o této látce nebo směs. [8]

1.4.4 Přezkoumání stávající klasifikace

Nařízení CLP pamatuje také na situaci, kdy dovozce, výrobce anebo následný uživatel obdrží nové informace o klasifikaci své látky. V tomto případě musí být přezkoumána relevantnost získaných informací a následně provedeno nové hodnocení. V případě, že se dojde k závěru, že došlo ke změně profilu nebezpečnosti, pak je nutné aktualizovat zprávu o chemické bezpečnosti (CSR) a samotný bezpečnostní list. O této skutečnosti a o novém provedení klasifikace a označování, je nutné informovat ECHA, jelikož dojde také ke změně registrační dokumentace. Nakonec je potřeba v odpovídající lhůtě poskytnout tuto informaci v dodavatelském řetězci a aktualizovat štítky. [8]

2 Význam a požadavky nařízení CLP

Obchod s látkami a směsmi není pouze záležitostí vnitřního trhu, ale také trhu světového. Aby se zjednodušil světový obchod a současně se zajistila ochrana lidského zdraví a životního prostředí, byla v průběhu 12 let v rámci struktury Organizace spojených národů (OSN) pečlivě vytvořena harmonizovaná kritéria klasifikace a označování a obecné zásady jejich používání. Výsledkem byl Globálně harmonizovaný systém klasifikace a označování chemických látek. [9]

Nařízení CLP následuje po prohlášení, kterým Společenství potvrdilo svůj záměr podílet se na globální harmonizaci kritérií klasifikace a označování tím, že začlení mezinárodně schválená kritéria GHS do právních předpisů Společenství. Společnosti by měly mít užitek z globální harmonizace pravidel pro klasifikaci a označování a ze vzájemné shody mezi pravidly pro klasifikaci a označování pro zásobování a použití na straně jedné a pravidly pro přepravu na straně druhé. [10]

Nařízení CLP v současnosti vychází z druhé revize systému UN GHS. Jeho základem jsou základní body a postupy obsažené ve směrnici DSD a DPD. Nařízení CLP je podobné způsobu, jakým je systém GHS začleněn do právního rámce v zemích mimo EU, ale není s tímto způsobem zcela totožné. [10]

Nařízení CLP je právně závazné ve všech členských státech, je přímo použitelné v průmyslu. Postupně nahradí směrnice DSD a DPD, které budou definitivně zrušeny po uplynutí přechodného období, a sice dne 1. června 2015. [10]

2.1 Nejdůležitější prvky nařízení CLP

Pojmy a definice použité v tomto nařízení by měly být v souladu s pojmy a definicemi uvedenými v nařízení REACH, s pojmy a definicemi uvedenými v pravidlech přepravy (dohoda ADR) a s definicemi stanovenými v rámci GHS na úrovni OSN, aby byl v kontextu celosvětového obchodu při používání právních předpisů týkajících se chemických látek zajištěn co největší soulad evropského společenství. Definice nejpotřebnějších pojmů jsou uvedeny dále. [11]

Třída nebezpečnosti

- povaha fyzikální nebezpečnosti, nebezpečnosti pro zdraví nebo nebezpečnosti pro životní prostředí. Budou vypsány v tabulkové formě v článcích 3.1.1. [11]

Kategorie nebezpečnosti

- rozdělení kritérií v rámci každé třídy nebezpečnosti s upřesněním závažnosti nebezpečnosti. [11]

Výstražný symbol nebezpečnosti

















- složené grafické zobrazení obsahující symbol a další grafické prvky, například orámování, vzor pozadí nebo barvu, jež mají sdělovat specifické informace o daném druhu nebezpečnosti.
- výstražné symboly nově podle nařízení CLP i podle směrnic DSD a DPD jsou zobrazeny na obrázku 1. [11]

Signální slovo

- slovo označující příslušnou úroveň závažnosti nebezpečnosti za účelem varování čtenáře před možným nebezpečím.
 - **Nebezpečí**
 - signální slovo označující závažnější kategorie nebezpečnosti.
 - **Varování**
 - signální slovo označující méně závažné kategorie nebezpečnosti. [11]

Standardní věta o nebezpečnosti

- věta přiřazená dané třídě a kategorii nebezpečnosti, která popisuje povahu nebezpečnosti dané nebezpečné látky nebo směsi, případně i včetně stupně nebezpečnosti, obdoba R-vět ze staré klasifikace. K jakým změnám došlo v nařízení CLP ve vztahu k směrnicím DSD a DPD, se podíváme dále. [11]

	Fyzikálně-chemické	Zdravotní	Enviromentální
Nynější symboly	 Výbušný  Hořlavý  Oxidující	 Toxický  Žíravý  Dráždivý (Zdraví škodlivý)	 Nebezpečný pro životní prostředí
Symbole nařízení CLP	 Výbušný  Hořlavý  Oxidující  Obsahující plyny pod tlakem	 Vysoce toxický  Vážné účinky na lidské zdraví  Mírné účinky na lidské zdraví  Žíravý	 Nebezpečný pro životní prostředí

Obrázek 1 Výstražné symboly nebezpečnosti [12]

V nařízení CLP byly **R – věty** nahrazeny **H – větami** (Standardní věty nebezpečnosti, z anglického „Hazard statement“), které jsou přiřazeny dané třídě a kategorii nebezpečnosti, která popisuje povahu nebezpečnosti dané nebezpečné látky nebo směsi, případně i včetně stupně nebezpečnosti. [12]

V nařízení CLP byly **S – věty** nahrazeny **P – větami** (Pokyny pro bezpečné zacházení, z anglického „Precautionary statement“), popisující jedno nebo více doporučených opatření pro minimalizaci nebo prevenci nepříznivých účinků způsobených expozicí dané nebezpečné látky nebo směsi v důsledku jejího používání nebo odstraňování. Nařízení CLP používá 5 typů pokynů: *hlavní, prevenci, reakci, skladování, odstraňování*. [12]

Pokyny pro bezpečné zacházení

- věta popisující jedno nebo více doporučených opatření pro minimalizaci nebo prevenci nepříznivých účinků způsobených expozicí dané nebezpečné látky nebo směsi v důsledku jejího používání nebo odstraňování. [11]

EUH – věty

- standardní věty o nebezpečnosti stanovené podle směrnic DSD a DPD, které ale dosud nebyly zahrnuty v systému GHS. Jedná se o doplňující věty pro označování. V seznamu, který je uvedený v nařízení CLP, patří i seznam EUH vět, týkajících se konkrétních směsí. Dle tabulky uvedené v příloze VII nařízení CLP lze doplňující věty převést na standardní věty označující specifickou rizikovitost. [2], [13]

Směs

- směs nebo roztok složený ze dvou nebo více látek.

Pojem „směs“ vymezený v tomto nařízení by měl mít tentýž význam jako pojem „přípravek“ používaný v předešlých právních předpisech Společenství. [11]

2.1.1 Třídy nebezpečnosti

CPL rozlišuje tyto druhy nebezpečnosti, které řadí do tříd pro:

- fyzikální nebezpečí,

- nebezpečí pro zdraví,
- nebezpečí pro životní prostředí,
- doplňková třída nebezpečnosti (pro ozónovou vrstvu). [2]

Třídy nebezpečnosti – pro fyzikální nebezpečí

Nově podle nařízení CLP dochází k rozšíření nebezpečných fyzikálních vlastností. Toto rozšíření bylo vytvořeno z důvodů přiblížení k současnému předpisu pro ADR (Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí). [2]

Nyní existují skupiny nebezpečnosti – výbušná, oxidující, extrémně hořlavá, vysoce hořlavá, hořlavá. K lepší orientaci přikládám tabulku 4. [2]

Tabulka 4 Orientační tabulka tříd a vlastností pro fyzikální nebezpečnost [2]

Třídy nebezpečnosti nově podle nařízení CLP	Nebezpečné vlastnosti stávající podle chemického zákona č. 350/2011 Sb., ve svém platném znění (DSD, DPD)
<ul style="list-style-type: none"> • výbušniny • hořlavé plyny • hořlavé aerosoly • oxidující plyny • plyny pod tlakem • hořlavé kapaliny • hořlavé tuhé látky • samovolně reagující látky a směsi • samozápalné kapaliny • samozápalné tuhé látky • samozahřívající se látky a směsi • látky a směsi, které při styku s vodou uvolňují hořlavé plyny • oxidující kapaliny • oxidující tuhé látky • organické peroxidy • látky a směsi korozivní pro kovy 	<ul style="list-style-type: none"> • výbušný • oxidující • extrémně hořlavý • vysoce hořlavý • hořlavý

Třídy nebezpečnosti pro zdraví

Nyní existují skupiny nebezpečnosti – vysoce toxická, toxická, zdraví škodlivá, žíravá, dráždivá, senzibilující, karcinogenní, mutagenní, toxická pro reprodukci. Pro lepší orientaci zde také uvádím porovnávací tabulku 5. [2]

Tabulka 5 Orientační tabulka tříd a vlastností nebezpečnosti pro zdraví [2]

Třídy nebezpečnosti nově podle nařízení CLP	Nebezpečné vlastnosti stávající podle chemického zákona č. 350/2011 Sb., ve svém platném znění (DSD, DPD)
<ul style="list-style-type: none"> • akutní toxicita • žíravost/dráždivost pro kůži • vážné poškození očí / podráždění očí • senzibilizace dýchacích cest nebo kůže • mutagenita v zárodečných buňkách • karcinogenita • toxicita pro reprodukci • toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice • toxicita pro specifické cílové orgány - opakovaná expozice • nebezpečnost při vdechnutí 	<ul style="list-style-type: none"> • vysoce toxický • toxický • zdraví škodlivý • žíravý, dráždivý • senzibilizující • karcinogenní • mutagenní • toxický pro reprodukci

Třídy nebezpečnosti pro životní prostředí

Nyní existují skupiny nebezpečnosti – nebezpečná pro životní prostředí, porovnání uvádím v tabulce 6.

Tabulka 6 Orientační tabulka tříd a vlastností nebezpečnosti pro životní prostředí [2]

Třídy nebezpečnosti nově podle nařízení CLP	Nebezpečné vlastnosti stávající podle chemického zákona č. 350/2011 Sb., ve svém platném znění (DSD, DPD)
<ul style="list-style-type: none"> • nebezpečnost pro vodní prostředí 	<ul style="list-style-type: none"> • nebezpečný pro životní prostředí

Nařízení svým rozsahem působnosti v co největší míře zachovává existující systém EU. Proto ačkoli nařízení CLP zavádí všechny třídy nebezpečnosti z GHS, nezavádí ty kategorie nebezpečnosti, které nejsou součástí platných právních předpisů EU, z toho důvodu nejsou do nařízení CLP zahrnuty žádné z níže uvedených kategorií nebezpečnosti GHS:

- hořlavé kapaliny, kategorie 4,
- akutní toxicita, kategorie 5,
- žíravost/dráždivost pro kůži, kategorie 3,
- závažné poškození/podráždění očí, kategorie 2B,
- aspirační nebezpečnost, kategorie 2 a

- akutní toxicita pro vodní prostředí, kategorie 2 a 3. [2]

Nařízení CLP se **nevztahuje** na:

- radioaktivní látky,
- látky a směsi, které podléhají celnímu dohledu,
- neizolované meziprodukty,
- látky a směsi určené pro vědecký výzkum a vývoj,
- leteckou, námořní, silniční, železniční ani vnitrozemskou vodní přepravu nebezpečných věcí (s výjimkou odpadů). [2]

Dále se toto nařízení nevztahuje na látky a směsi, které jsou v konečném stavu a určeny konečnému spotřebiteli jako léčivé a veterinární léčivé přípravky, kosmetické prostředky, zdravotnické prostředky, které jsou invazivní nebo se používají v přímém fyzickém styku s lidským tělem, potraviny nebo krmiva. [2]

Nařízení CLP však zavádí zvláštní pravidla, která nejsou obsažena v systému GHS:

- pravidla pro látky a směsi v malých obalech,
- doplňující informace o nebezpečnosti formou EUH vět (část I přílohy II k nařízení CLP),
- doplňující prvky označení pro některé směsi (část 2 přílohy II k nařízení CLP),
- pravidla pro opatření látek a směsí uzávěry odolnými proti otevření dětmi,
- pravidla pro opatření látek a směsí hmatatelnými výstrahami (část 3 přílohy II nařízení CLP). [2]

Z tohoto vyplývá, že nařízení CLP není doslovný překlad systému GHS, ale je postaven tak, aby doplňoval nařízení REACH v klasifikaci, označování a balení chemických látek a směsí. Do praxe bude implementován postupně, poněvadž jeho zavádění je složité. V praktické části se budu snažit srozumitelně popsat postup, který jsem při klasifikaci použil.

2.2 Výhody nařízení CLP a zdůraznění změn

Pro zdůraznění významu nařízení CLP jsou rozebrány (uvedeny) změny, které sebou nařízení přináší.

Terminologie

Co se terminologie týče, pak nařízení CLP mění některé zavedené pojmy, a to následujícím způsobem: (viz tabulka 7)

Tabulka 7 Orientační tabulka pro změny v terminologii

Směrnice DSD/DPD	Nařízení CLP
Přípravek	Směs
Nebezpečný („dangerous“)	nebezpečný („hazardous“)
Kategorie nebezpečnosti	Třída nebezpečnosti
Věta označující riziko (R-věty)	Standardní věta o nebezpečnosti (H-věty)
Standardní pokyny pro bezpečné zacházení (S-věty)	Pokyny pro bezpečné zacházení (P-věty)

Kritéria

- V novém nařízení CLP je celkový počet tříd nebezpečnosti vyšší, než celkový počet kategorií nebezpečnosti, dle původní směrnice 67/548/EHS.
- Doplnující prvky označení třídy nebezpečnosti jsou v novém systému převzaté z původní směrnice (např. EUH001 - Výbušný v suchém stavu").
- Metody výpočtů (aditivita, sumace) dle nového nařízení CLP se liší od pravidel výpočtů současných. [8]

Prvky označení

- Výstražné symboly nebezpečnosti vychází zcela dle nového nařízení CLP.
- Dle nařízení CLP je nyní výběr ze 110 různých pokynů pro bezpečné zacházení, oproti 50 současného systému, což představuje vyšší flexibilitu při výběru. [8]

Postupy

V původním systému platilo, že pokud byla harmonizovaná klasifikace, pak obvykle pro všechny kategorie nebezpečnosti. V novém systému platí, že pokud je harmonizovaná klasifikace, pak pouze pro látky, které jsou karcinogenní, mutagenní, toxické pro reprodukci nebo senzibilizátory dýchacích cest. Ostatní účinky požadují posouzení jednotlivých případů. Dříve harmonizovaná klasifikace vycházela z návrhu členských států, nyní může vycházet také za určitých podmínek z návrhu výrobců, dovozců nebo následných uživatelů. Původní systém vůbec nepředpokládal postup oznamování. Dle nového systému bude oznámení klasifikace a označení látek probíhat do seznamu klasifikací a označení, vytvořeného agenturou ECHA. [8]

I když je zavádění nařízení CLP náročné, přináší s sebou i značné výhody.

Výhody pro společnost:

- bezpečnější pracovní prostředí a zlepšení vztahů s následnými uživateli produktů,
- zvýšení efektivity a snížení nákladů na řízení rizik,
- rozšíření využití vzdělávacích programů v oblasti bezpečnosti a ochrany zdraví,
- snížení nákladů v důsledku menšího počtu nehod,
- lepší firemní image a důvěryhodnost. [14]

Výhody pro stát:

- méně nehod a mimořádných událostí způsobených chemickými látkami,
- nižší náklady na zdravotní péči,
- zvýšená ochrana pracovníků a veřejnosti před chemickými riziky. [14]

Výhody pro pracovníky a veřejnost:

- zvýšená bezpečnost:
 - zjednodušená komunikace při chemickém nebezpečí,
 - dodržování postupů při bezpečné manipulaci a užívání,
- větší informovanost o nebezpečí:

- bezpečnější postupů používání chemických látek, jak na pracovišti, tak v domácnosti. [14]

2.3 Souvislost SEVESO III direktivy s nařízením CLP

Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2012/18/EU tzv. SEVESO III direktiva a vstoupila v platnost 13. 8. 2012. Implementace do národních právních předpisů musí být provedena do 31. 5. 2015 tak, aby od 1. 6. 2015 platila ustanovení nové směrnice. Je nutno podotknout, že ne všechny navrhované změny, uvedené v důvodové zprávě, byly akceptovány a do legislativy přijaty.

Změna provádění klasifikace dle nařízení CLP musela být promítnuta i do SEVESO III direktivy, která se zabývá prevencí a připraveností na havárie s přítomností nebezpečných látek v EU. V článku 2 se vymezuje oblast působnosti směrnice s citací přílohy I. Pořadí částí 1 a 2 přílohy I bylo obráceno, takže nyní obsahuje část 1 přílohy I seznam kategorií nebezpečných látek podle obecné klasifikace nebezpečnosti (v souladu s nařízením CLP), a část 2 obsahuje seznam jmenovitě uvedených nebezpečných látek nebo skupin látek, které bez ohledu na svou obecnou klasifikaci nebezpečnosti vyžadují jmenovité uvedení. Hlavními rozdíly je jednak změna kategorií u toxicity - dřívější kategorie „vysoce toxický“ nyní odpovídá kategorii „akutní toxicita kategorie 1“ podle nařízení CLP a dřívější kategorie „toxický“ nyní odpovídá kategoriím „akutní toxicita kategorie 2“ (všechny cesty expozice) a „akutní toxicita kategorie 3“ (dermální a inhalační cesta expozice). Dříve uvedené kategorie nebezpečnosti pro oxidující, výbušné a hořlavé látky, jsou nyní nahrazeny přesnějšími kategoriemi CLP pro fyzikální nebezpečnost. Tyto kategorie společně s kategoriemi nebezpečnosti pro životní prostředí co nejvěrněji zachovávají dosavadní oblast působnosti, pokud jde o tyto kategorie nebezpečnosti. Nyní jsou uvedeny nové kategorie „hořlavé aerosoly“, a ve skupině samozápalných látek „samozápalné tuhé látky“. U látek jmenovitě uvedených v nové části 2 přílohy I byl aktualizován odkaz na nařízení CLP, pokud jde o zkapalněné hořlavé plyny, a dále byly nově vloženy chemické látky bezvodý amoniak, fluorid boritý a sulfan (sirovodík). Do položky ropných produktů byl vložen těžký topný olej. Dále byly vyjasněny poznámky k dusičnanu amonnému a aktualizovány faktory toxického

ekvivalentu pro dioxiny. V článku 2 jsou také uvedeny výjimky z působnosti směrnice, které byly v podstatě zachovány, ale explicitně bylo uvedeno, že směrnice se vztahuje na podzemní skladování plynu. [17]

Datum, od něhož začnou členské státy směrnicí používat, je 1. červen 2015. V textu nové směrnice jsou v jednotlivých člácích, které předepisují povinnost, uvedeny termíny splnění povinností s ohledem na nové a stávající podniky. [17]

3 Praktická část

Další části této bakalářské praxe se zaměříme na konkrétní klasifikaci 3 vybraných chemikálií. Vzhledem k odlišným postupům klasifikace byly záměrně vybrány níže uvedené látky a směs. Klasifikovat lze více postupy, záměrně tedy byly vybrány látky a směs, kde zastupují každá, trochu specificky odlišný postup klasifikace.

Pro postup klasifikace, kdy se látka nachází v seznamu harmonizovaných látek, byl vybrán dicyklohexylamin. Pro další postup klasifikace, kdy se daná látka nenachází v seznamu harmonizovaných látek, byla vybrána látka N, N-dimetylisopropylamin. Pro klasifikaci směsi byla vybrána směs 24% hydrazin hydrát.

Jak bylo zmíněno už v úvodu, vytvořit praktickou část mi bylo umožněno prostřednictvím návštěv společnosti BorsodChem MCHZ, s.r.o. a konzultace s jejími zaměstnanci, kteří mi poskytli potřebné informace a podklady.

3.1 Společnost BorsodChem MCHZ, s.r.o., a její vývoj

Společnost ve své současné podobě následuje tradici produkce chemických výrobků, datované od roku 1927, s výhodou úzkého zdroje koksárenského plynu pro výrobu dusíkatých hnojiv. Následující rok byl závod tehdejšího chemického průmyslu rozšířen o výrobu amoniaku a síranu amonného. Tento z počátku zúžený výrobní plán byl postupně rozšířen o výrobu technických plynů, umělých sladidel, lepidel a dalších produktů. [18]

Za více než 80 let prošla společnost BorsodChem MCHZ, s.r.o. mnoha změnami. Důležité historické mezníky jsou následující:

- 1962 – počátek produkce anilinu, cyklohexaminových a dicyklohexamimových řídících pilotních provozech
- 1985 – produkce anilinu s výrobní kapacitou 65 kt ročně
- 1990 – založení akciové společnosti Moravské chemické závody
- 1993 – počátek produkce vybraných aminů na závodu „Speciální aminy I“

- 1995 – certifikace ISO 9002 na anilin, cyklohexylamin, nitrobenzen, koncentrovanou kyselinu dusičnou a kyselinu šťavelovou
- 1997 – počátek produkce dalších speciálních aminů na závodu „Speciální aminy II“
- 1998 – rozšíření anilinového provozu
- 2000 – hlavní vstup maďarské společnosti BorsodChem Zrt. s hodnotou majetku o 97,5 % kapitálu a následné založení společnosti BorsodChem MCHZ, s.r.o.
- 2001 - konec výroby hnojiv s cílem zaměřit se na užší specializaci a koncentraci na výrobu hlavních produktů
- 2005 – další rozšíření anilinového provozu
- 2009 – odprodej licence na technologii výroby do Japonska, kde jsou s úspěchem provozovány dvě velkokapacitní zařízení. Více než jedna desetina světové produkce anilinu je vyráběna v licenci společnosti BorsodChem MCHZ, s.r.o. [18], [19]

Společnost je certifikována na EN ISO 9001:2000 a EN ISO 14001:1996. Od roku 1998 je naše společnost držitelem certifikátu s názvem „Responsible Care“ - odpovědné podnikání v chemii”, který byl udělen Svazem chemického průmyslu České republiky. Společnost splňuje požadavky OHSAS 18001 týkající se systému řízení bezpečnosti a ochrany zdraví a v roce 2011 opakovaně obdržela certifikát „Bezpečný podnik“. Ten zahrnuje ochranu životního prostředí, požární ochranu a prevenci nehod a úrazů. [18], [19]

3.1.1 Produkty

Obchodní aktivity společnosti zahrnují dvě skupiny produktů – základní chemikálie a vybrané aminy. Anilin, cyklohexylamin a vybrané aminy tvoří nejdůležitější roli v celé produkci chemických závodů. [18]

Anilinu připadá největší část z celkových tržeb. Většina výroby anilinu se používá pro vlastní potřeby BorsodChem Group (pro výrobu polyuretanových surovin MDI). Zbývající množství anilinu se prodává evropským zákazníkům a to zejména pro výrobu gumárenských chemikálií a jiných produktů. [18]

Cyklohexylamin je prodáván evropským zákazníkům a to převážně pro výrobu gumárenských chemikálií. V Asii se používá pro výrobu umělého sladidla cyklamátu. Hlavní oblasti spotřeby cyklohexylaminu ve Spojených Státech Amerických je určena pro úpravu vody. [18]

Vybrané aminy mají také významnou pozici v portfoliu produktů společnosti. Vybrané aminy se používají v polyuretanovém průmyslu jako polyuretanové katalyzátory, dále v agrochemickém průmyslu, průmyslu se slévárenskou pryskyřicí, farmaceutickém průmyslu a v dalších průmyslových odvětvích. [18]

4 Všeobecný postup při klasifikaci podle nařízení CLP

K tomu, abychom mohli nebezpečnou látku správně klasifikovat, budeme potřebovat veškeré informace, které jsou pro zařazení do skupin nebezpečnosti a daných kategorií klíčové. Informace o veškerých nebezpečných látkách a směsích, které už byly zaregistrovány a nachází se tedy v seznamu harmonizovaných nebezpečných látek, najdeme na stránkách evropské agentury chemických látek – <http://www.echa.europa.eu>.

4.1 ECHA

Evropská agentura pro chemické látky (ECHA) je mezi regulačními orgány hlavním aktérem při uplatňování zásadních právních předpisů EU o chemických látkách, které mají sloužit ve prospěch lidského zdraví a životního prostředí, ale i inovace a konkurenceschopnosti. Agentura pomáhá podnikům tyto předpisy dodržovat, prosazuje bezpečné používání chemických látek, poskytuje o chemických látkách informace a zabývá se látkami, které vzbuzují obavy. Agentura ECHA se snaží stát se předním světovým regulačním orgánem v oblasti bezpečnosti chemických látek. [20]

ECHA spolupracuje s Evropskou komisí a Členskými Státy EU pro bezpečnost lidského zdraví a životního prostředí (EU Member States for the safety of human health and the environment), a to tak, že identifikuje potřebu pro řízení regulace rizik na úrovni celé EU. V případě potřeby členských států nebo ECHA (na žádost Komise) zahajují autorizaci požadavků týkajících se povolování, omezování nebo nutnosti harmonizované klasifikaci a označování nebezpečných chemických látek. [20]

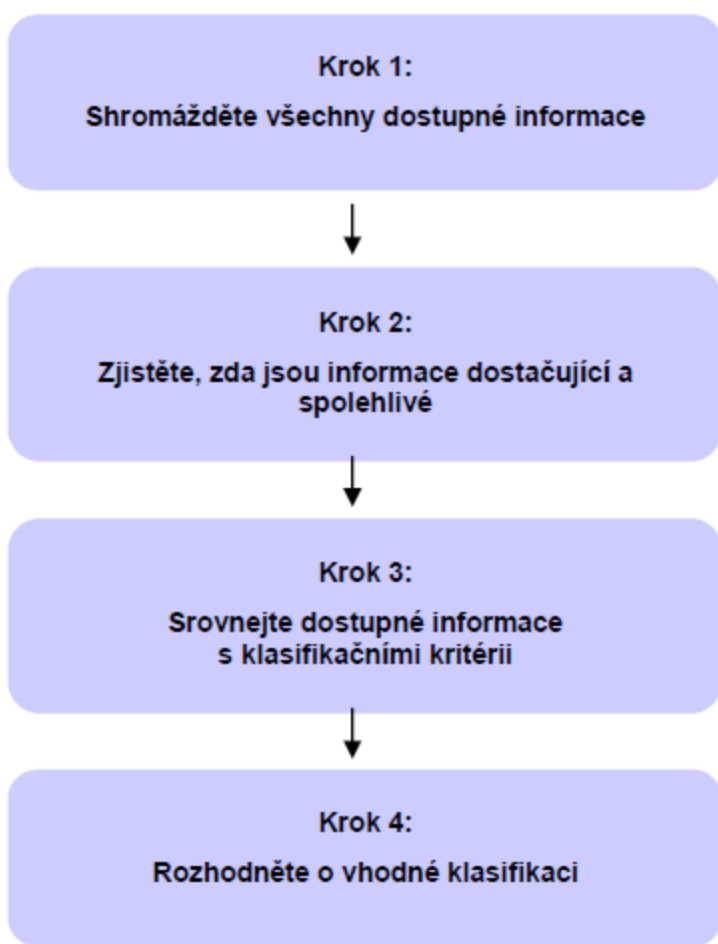
4.2 Zdroje

Ke klasifikaci dicyklohexylaminu je nutné pracovat se samotným nařízením CLP v jeho aktuálním znění spolu s jeho přílohy. Konkrétně se jedná o přílohu č. 1 – Klasifikace a označování nebezpečných látek a směsí a přílohu č. 6 - Harmonizované klasifikace a označení některých nebezpečných látek. Dále bude zapotřebí nařízení komise (EU) č. 286/2011, kterým

se pro účely přizpůsobení vědeckotechnickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí.

4.2.1 Obecný postup

Při postupu klasifikace, je nutné se držet základními kroky, které mají logický spád a navzájem na sebe navazují. Na obrázku 2 jsou znázorněny tyto 4 základní, avšak nesmírně důležité kroky, podle kterých byste se měli při snaze látky klasifikovat, řídit. I já jsem se snažil, za účelem klasifikovat vybrané látky, těmito kroky řídit.



Obrázek 2 Čtyři základní kroky klasifikace látek [10]

4.3 Shromáždění dostupných informací

Ke každé své látce byste měli shromáždit co nejpřesnější a spolehlivé informace, které vám pomohou stanovit její klasifikaci. Tyto informace většinou zahrnují:

- výsledky zkoušek, které se provádí v souladu s nařízením (ES) č. 440/2008 o zkušebních metodách;
- výsledky zkoušek, které se provádí v souladu s mezinárodně uznávanými řádnými vědeckými zásadami nebo metodami prováděnými v souladu s mezinárodními postupy. Zahrnují výsledky zkoušek, které vycházejí z norem uvedených v Příručce OSN k testům a kritériím a které se nachází v části 2 přílohy I;
- výsledky použitých metod, které nevyžadují zkoušky, jako například (Q)SAR, analogický přístup, přístup sdružování látek do kategorií a
- pro všechny druhy nebezpečnosti zkušenosti týkající se účinků na člověka, včetně epidemiologických údajů, údajů o náhodných otravách a údajů o pracovní expozici;
- nové vědecké poznatky a
- jiné informace získané v rámci mezinárodně uznávaných chemických programů.

Je třeba mít na paměti, že pokud má látka harmonizovanou klasifikaci a související položku v tabulkách přílohy VI nařízení CLP, nemusí se pro konkrétní druh nebezpečnosti shromažďovat další dostupné informace. Jinak řečeno - než začnete shromažďovat informace, zkontrolujte nejprve přílohu VI. [10]

4.3.1 Spolehlivost informací

Je nutné, abychom měli při klasifikaci přesné a spolehlivé informace. Pokud váháte, zda máte odborné znalosti k tomu, abyste posoudili, zda jsou informace o nebezpečnosti dané látky dostačující a přesné, je třeba přizvat si na konzultaci odborníka. Spolehlivost informací jsem měl zajištěnou, neboť jsem pracoval pod dohledem mého odborného konzultanta. Veškeré informace jsem čerpal, jak už bylo řečeno, z webového portálu Evropské agentury

pro chemické látky, kde se v databázi nacházejí veškeré výsledky všech zkoušek a testů, které doposud byly pro danou nebezpečnost látky provedeny. Každá informace o výsledku testu, zkoušky či určité metody pro zjištění toxicity je na webu hodnocena tzv. **Klimishovým skóre** (Klimish score). Jde o metodu stanovení spolehlivosti informací o toxicitě látek. Má 4 stupně, kdy 1. a 2. stupeň značí klíčové informace a stupně 3 a 4 mohou sloužit jako podpůrné studie, informace, které jsou důkazem o součásti hodnoty.

5 Klasifikace – dicyklohexylamin technický

Dicyklohexylamin s číslem CAS 101-83-7, pod kterým jsem ho vyhledával v databázi ECHA, se nejčastěji používá v gumárenském průmyslu a při výrobě antikoročních přípravků. Tato látka, jak už jsem zmiňoval, se nachází v Seznamu harmonizovaných látek. To znamená, že jsem nemusel vyhledávat další informace o nebezpečnosti této látky. V příloze č. 6 nařízení CLP, jsem si vyhledal dicyklohexylamine, jak můžete vidět v tabulce 8. V příloze 3 této práce přikládám bezpečnostní list dicyklohexylaminu.

Tabulka 8 dicyklohexylamin v seznamu harmonizovaných látek

Mezinárodní identifikace chemických látek	Číslo ES	Číslo CAS	Klasifikace		Označení	
			Kódy tříd a kategorií nebezpečnosti	Kódy standardních vět o nebezpečnosti	Kódy výstražných symbolů a signálních slov	Kódy standardních vět o nebezpečnosti
dicyclohexylamine	202-980-7	101-83-7	Acute Tox. 4 (*) Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H314 H400 H410	GHS05 GHS07 GHS09 Dgr	H302 H314 H410

Znak „*“ ve sloupci „Klasifikace“ připomíná, že se jedná o minimální klasifikaci. Minimální klasifikace bude vysvětlena v další kapitole.

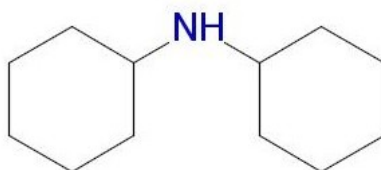
5.1 Minimální klasifikace

Pro některé třídy nebezpečnosti, včetně akutní toxicity a toxicity pro specifické cílové orgány při opakované expozici, neodpovídá klasifikace podle kritérií ve směrnici 67/548/EHS přesně zařazení do třídy a kategorie nebezpečnosti podle tohoto nařízení. V těchto případech se klasifikace v této příloze považuje za minimální klasifikaci. Tato klasifikace se použije, není-li splněna žádná z těchto podmínek:

- výrobce nebo dovozce má přístup k údajům nebo jiným informacím uvedeným v části 1 přílohy I, které v porovnání s minimální klasifikací vedou k zařazení do závažnější kategorie. Pak se musí použít zařazení do závažnější kategorie;
- minimální klasifikaci lze dále zpřesnit na základě převodní tabulky v příloze VII, je-li výrobcí nebo dovozci znám fyzikální stav látky použité při zkoušce akutní inhalační toxicity. Klasifikace získaná z přílohy VII poté nahradí minimální klasifikaci uvedenou v této příloze, jestliže se tato liší. [11]

5.2 Postup

Jako první bylo nutné zjistit, v jakém fyzikálním stavu se látka nachází. Na portálu ECHA v oddílu fyzikálních a chemických vlastností je uvedeno, že se jedná o bezbarvou kapalinu. Nyní podle přílohy č. 1 části 2. nařízení CLP postupně budu vylučovat fyzikální vlastnosti a fyzikální stavy, které se této látce netýkají, nebo vím, že tato látka tyto vlastnosti nemá. Na obrázku 3 je znázorněný strukturovaný vzorec dicyklohexylaminu.



Obrázek 3 Strukturovaný vzorec dicyklohexylaminu [15]

5.2.1 Posouzení tříd pro fyzikální nebezpečnost

První fyzikální vlastnost, kterou jsem musel vyloučit, byla výbušnost. I když má dicyklohexylamin meze výbušnosti, výbušná látka to není. Zde také může posloužit mimotechnická pomůcka – když víme, že se v dané látce nenachází molekula kyslíku, fluoru nebo chlóru nemůže být látka oxidující, či výbušná.

Přes hořlavé plyny, oxidující plyny, hořlavé aerosoly a plyny pod tlakem, které se této kapalně látce netýkají, jsem se pozastavil u kritérií pro hořlavé kapaliny. Hořlavost se zjišťuje podle teploty vzplanutí a počátečního bodu varu a třídí se do tří kategorií podle tabulky 2.6.1 v příloze I nařízení CLP, (viz tabulka 9). S bodem vzplanutí 105 °C tato kapalina podle kritérií nařízení CLP nemá hořlavé vlastnosti. Dicyklohexylamin je však podle ČSN 65 0201 Hořlavé

kapaliny - Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci, zařazen do 4. třídy nebezpečnosti hořlavých kapalin, nicméně podle nařízení CLP mezi hořlavé kapaliny nepatří.

Tabulka 9 Kritéria pro hořlavé kapaliny [11]

Kategorie	Kritéria
1	Bod vzplanutí < 23 °C a počáteční bod varu ≤ 35 °C
2	Bod vzplanutí < 23 °C a počáteční bod varu > 35 °C
3	Bod vzplanutí ≥ 23 °C a ≤ 60 °C ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Pro účely toho nařízení lze plynové oleje, motorovou naftu a lehké topné oleje s bodem vzplanutí ≥ 55 °C a ≤ 75 °C považovat za látky kategorie 3.	

Dicyklohexylamin také nevyhovuje kritériím pro samovolně reagující látku nebo směs, neboť definice těchto látek je podmíněna výbušnými a oxidujícími vlastnostmi, které jak jsme si řekli, tato kapalina nemá. Stejně tak dicyklohexylamin nevyhovuje kritériím klasifikace samozápalných či samozahřívajících se látek nebo směsí. U této látky se také nepředpokládá, že by způsobovala korozi pro kovy, nebyly zde prokazatelné důkazy, tuto vlastnost jsem tedy také vyloučil.

5.2.2 Posouzení tříd nebezpečnosti pro zdraví

Nejdůležitějším aspektem pro klasifikaci je **akutní** a **chronická toxicita**. U akutní toxicity se provádí testy na 3 možné způsoby vniknutí látky do organismu. Testuje se na orální toxicitu, dermální a inhalační toxicitu. Každý způsob provedení daného testu je proveden na různém živočichovi. Většinou se jedná o potkany, králíky, myši a podobné živočichy, kteří mají člověku podobné metabolismy, kůži a podobně. Z hlediska toxicity nás zajímají hodnoty LD₅₀ (Lethal Dose), LC₅₀ (Lethal Concentration) nebo také odhady akutní toxicity pod zkratkou ATE.

- **LD₅₀** - Střední smrtelná (letální) dávka - Dávka látky, která je smrtelná pro 50 % testovaných organismů. Hodnota LD₅₀ se udává jako hmotnost testované látky na jednotku hmotnosti pokusného zvířete (mg.kg⁻¹ tělesné hmotnosti).
- **LC₅₀** - Střední smrtelná (letální) koncentrace - koncentrace látky v ovzduší, která je smrtelná pro 50 % testovaných organismů exponovaných touto koncentrací stanovenou dobu. Hodnota LC₅₀ se udává jako hmotnost testované látky ve standardním objemu vzduchu (mg.l⁻¹). Např. údaj uvedený jako LC₅₀

(krysa, inhal, 1 h) je smrtelná koncentrace látky ve vzduchu pro polovinu počtu krys vystavených této dávce po dobu 1 hodiny. [21][22]

Dicyklohexylamin má **LD₅₀ (orální, potkan) – 200 mg.kg⁻¹**, jsem tedy z tabulky 3.1.1., kde jsou hodnoty uvedeny v odhadu akutní toxicity (ATE), odkázán na tabulku č. 3.1.2, kde jsou stejné hodnoty převedeny na LD₅₀ a LC₅₀. Při porovnávání hodnot s hodnotami v tabulce jsem došel k výsledku **akutní toxicity kategorie 3 pro orální cestu expozice (Acute tox. 3)** a **kategorie 3 pro dermální cestu expozice (Acute tox. 3)**. Jelikož LC₅₀ u dicyklohexylaminu je větší než 1,4 mg.l⁻¹ / 6 hod., tudíž nemá horní limit koncentrace, nebude klasifikován do žádné kategorie. V tabulce 3.1.2 přílohy I nařízení CLP (viz tabulka 10), podle které se porovnávaly hodnoty akutní toxicity, jsou vyznačeny odhady rozmezí jednotlivých kategorií, ve kterých se hodnoty dicyklohexylaminu nacházeli.

Tabulka 10 Přepočet experimentálně získaných hodnot rozmezí akutní toxicity (nebo kategorií nebezpečnosti pro akutní toxicitu) pro bodové odhady akutní toxicity pro účely klasifikace pro příslušné expozice [11]





cesty expozice	Klasifikační kategorie nebo experimentálně získaný odhad rozmezí akutní toxicity	Přepočtený odhad akutní toxicity (viz poznámka 1)
Orální (mg/kg tělesné hmotnosti)	0 < kategorie 1 ≤ 5	0,5
	5 < kategorie 2 ≤ 50	5
	50 < kategorie 3 ≤ 300	100
	300 < kategorie 4 ≤ 2 000	500
Dermální (mg/kg tělesné hmotnosti)	0 < kategorie 1 ≤ 50	5
	50 < kategorie 2 ≤ 200	50
	200 < kategorie 3 ≤ 1 000	300
	1 000 < kategorie 4 ≤ 2 000	1 100
Plyny (ppmV)	0 < kategorie 1 ≤ 100	10
	100 < kategorie 2 ≤ 500	100
	500 < kategorie 3 ≤ 2 500	700
	2 500 < kategorie 4 ≤ 20 000	4 500
Páry (mg/l)	0 < kategorie 1 ≤ 0,5	0,005
	0,5 < kategorie 2 ≤ 2,0	0,05
	2,0 < kategorie 3 ≤ 10,0	3
	10,0 < kategorie 4 ≤ 20,0	11
Prach/mlha (mg/l)	0 < kategorie 1 ≤ 0,05	0,005
	0,05 < kategorie 2 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < kategorie 3 ≤ 1,0	0,5
	1,0 < kategorie 4 ≤ 5,0	1,5

Poznámka 1

Tyto hodnoty jsou navrženy k použití při výpočtu ATE pro klasifikaci směsi na základě jejích složek a nepředstavují výsledky zkoušek. [11]

Jakmile dojde k začlenění do určité kategorie podle kritérií posuzovaných vlastností, je důležité si hned vyhledat podle tabulky 3.1.3 přílohy I nařízení CLP, jaké náleží údaje na štítku pro akutní toxicitu. Údaje na štítku obsahují podstatnou část klasifikace a to náležité standardní věci o nebezpečnosti pro jednotlivé kategorie. Mimo tzv. H-věty jsou zde také informace jako signální slovo, výstražné symboly a doporučené pokyny pro bezpečné zacházení, tzv. P-věty. V tabulce 11 jsem opět vyznačil vybrané údaje, které se týkají konkrétního případu.

Tabulka 11 Vybrané údaje na štítku pro akutní toxicitu

Klasifikace	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3	Kategorie 4
Výstražné symboly				
Signální slovo	Nebezpečí	Nebezpečí	Nebezpečí	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti:	H300: Při požití může způsobit smrt	H300: Při požití může způsobit smrt	H301: Toxický při požití	H302: Zdraví škodlivý při požití
	H310: Při styku s kůží může způsobit smrt	H310: Při styku s kůží může způsobit smrt	H311: Toxický při styku s kůží	H312: Zdraví škodlivý při styku s kůží
	H330: Při vdechování, může způsobit smrt	H330: Při vdechování, může způsobit smrt	H331: Toxický při vdechování	H332: Zdraví škodlivý při vdechování

Zde je důležité zmínit, že došlo při klasifikaci ke zpřísnění. U akutní toxicity je znak minimální klasifikace, která je v GHS nastavena na akutní toxicitu kategorie 4. Při

porovnávání tabulkových hodnot se skutečnými hodnotami jsem ale došel k závěru, že dicyklohexylamin musí být klasifikován jako akutně toxický kategorie 3, důvodem jsou prokazatelné a spolehlivé informace na základě testování a zkoušení toxických vlastností. V tomto případě je toto zpřísnění při prokazatelných údajích o toxicitě nejen možné, ale i povinné.



Jako další vlastnost v příloze následuje **žiravost/dráždivost pro kůži**. Zde je třeba si říci, že jakmile víme, že látka je žiravá, už nemůže být dráždivá, neboť žiravost je vyšší stupeň dráždivosti. Důležité kritérium je posouzení, jestli má dicyklohexylamin extrémní hodnotu pH. Podle nařízení, hodnoty jako $\text{pH} \leq 2$ a $\geq 11,5$ mohou samy o sobě naznačovat schopnost vyvolávat účinky na kůži. Pro zajímavost, jsem se podíval do bezpečnostního listu dicyklohexylaminu na hodnotu pH, nebyla však stanovena. V databázi ECHA jsem tuto hodnotu také nevyhledal, nicméně byl proveden test pro žiravost a dráždivost. Víme, že podle GHS klasifikace je tato látka **žiravá kategorie 1B (Skin corr. 1B)**, podle tabulky 3.2.1 (tabulka 12) přílohy I nařízení CLP a klasifikace na žiravost byla přejata ze staré klasifikace DSD.

Tabulka 12 Kategorie a podkategorie pro žiravost pro kůži [11]

		Žiravý u > 1 ze 3 zvířat	
	Podkategorie žiravosti	Expozice	Pozorování
Kategorie 1: žiravý	1A	< 3 minuty	< 1 hodina
	1B	< 3 minuty - ≤ 1 hodina	≤ 14 dnů
	1C	> 1 hodina - ≤ 4 hodiny	≤ 14 dnů

Na základě začlenění do kategorie žiravosti 1B, jsem náležitě přiděloval látce výstražné symboly, signální slovo a H-věty podle tabulky 3.2.5 přílohy I nařízení CLP, (tabulka 13). Opět jsem barevně odlišil sloupec, který se týká mého případu.

Tabulka 13 Údaje na štítku pro žiravost/dráždivost pro kůži

Klasifikace	Kategorie 1A/1B/1C	Kategorie 2
Výstražné symboly GHS		
Signální slovo	Nebezpečí	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti	H314: Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí	H315: Dráždí kůži

U přiřazené standardní věty o nebezpečnosti si můžeme všimnout, že kromě poleptání kůže, způsobuje také poškození očí. Pro mé vlastní porozumění, jsem mohl nahlédnout do údajů a následné „diskuze“ o testu na žíravost a dráždivost z chemické zprávy o bezpečnosti dicyklohexylaminu – CSR (Chemical Safety Report). V sumarizaci bylo pouze zmíněno, že má silný potenciál pro podráždění očí, proto byla zvolena právě věta H314.

Testy a zkoušky na **senzibilizaci dýchacích cest nebo kůže** být provedeny nemohly, neboť podle směrnice Rady 86/609/EHS ze dne 24. listopadu 1986 o ochraně zvířat, která v případě provedení testů na žíravost/dráždivost, toto další testování zakazuje.

Dicyklohexylamin nemá pozitivní výsledky na **mutagenitu**. Vlastnost mutagenity vyloučili zkoušky na potkanech jak *in vivo*, tak *in vitro*. Karcinogenita je předmět dalšího testování, testy musí být provedeny, i když látka nemá mutagenní vlastnosti. Dicyklohexylamin byl prozatím testován pouze subakutním testem, tedy testem o délce 28 dnů, nicméně karcinogenní účinky neprokázal. V blízké době bude tato látka podrobena i testu subchronickému, tedy o délce 90 dnů. Doposud nejsou pro tuto látku prokazatelné karcinogenní účinky pro účel klasifikace podle nařízení CLP, veškeré doposud provedené testy tyto účinky neprokazují.

Po mutagenitě a karcinogeně následuje posouzení **toxicity pro reprodukci**. V tomto systému klasifikace se toxicita pro reprodukci rozděluje do dvou hlavních skupin:

- a) nepříznivé účinky na sexuální funkci a plodnost;
- b) nepříznivé účinky na vývoj potomstva. [11]

V databázi ECHA byl pro toxicitu pro reprodukci uveden pouze screeningový test. Vzhledem ke skutečnosti, že BorsodChem MCHZ vyrábí více než 100 tun dicyklohexylaminu ročně, je nutné na základě požadavků ECHA provést další testy toxicity (subchronický test-90ti denní, test teratogenity). I když testy probíhají, s dicyklohexylaminem se běžně pracuje, a to proto, že v provozu samotné výroby jsou vytvořeny takové podmínky, při kterých nemůže dojít k expozici této látky na zaměstnanci.

Toxicita pro specifické cílové orgány – jednorázová expozice: v tomhle případě se testuje za účelem zjistit specifickou, neletální toxicitu pro cílové orgány po podání

jednorázové dávky toxické látky sondou do trávicího systému myši. Po podání dochází k utracení živočicha a provádí se patologické vyšetření jednotlivých orgánů. Stejným způsobem dochází ke zkoumání **toxicity pro specifické cílové orgány při opakované expozici** s tím rozdílem, že testování je časově náročnější a dochází k opakované expozici. Provedené testy v obou případech neprokázaly dostačující výsledky pro zařazení dicyklohexylaminu do třídy nebezpečnosti toxicity pro specifické cílové orgány jak u jednorázové, tak u opakované expozice.

5.2.3 Posouzení tříd nebezpečnosti pro životní prostředí

Další částí je posouzení **ekotoxikologických informací**. Zde jsem se musel řídit postupy nařízení komise 286/2011/EU, kterým se pro účely přizpůsobení vědeckotechnickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady 1272/2008/ES o klasifikaci, označování a balení chemických látek a směsí. Hlavní roli v zařizování budou hrát hodnoty **LC₅₀, EC₅₀ a NOEC**.

- **EC₅₀** – se rozumí koncentrace vyvolávající účinek spojená s 50 % odezvou (Effective Concentration).
- **NOEC** – koncentrace bez pozorovaného účinku (No Observed Effect Concentration) se rozumí testovací koncentrace, jejíž hladina se nachází těsně pod hladinou nejnižší testované koncentrace LOEC se statisticky významným účinkem. V porovnání s kontrolou nemá NOEC žádný statisticky významný nepříznivý účinek. [23]

U ekologických informací je nejdůležitější kritériem toxicita pro vodní organismy akutní i chronická. U každé látky se zkouší, jak akutní, tak dlouhodobá expozice na třech různých živočiších, těmi jsou ryby, bezobratlí a řasy a jiné vodní organismy. Důležitým aspektem je priorita chronické toxicity, to znamená, že dlouhodobá expozice pro daný organismus, má vždy závažnější účinky, než účinky způsobené na tentýž organismus expozicí akutní.


První údaje, které jsem porovnával, byly výsledky akutních toxicit pro vodní organismy. Nejnižší hodnota EC₅₀ byla uvedena u řasy *Desmodesmus subspicatus*: **EC₅₀ (72**

h) = 0,38 mg/l. Podle tabulky 16 a) tento výsledek testu **podléhá kategorii akutní toxicity 1 (Aquatic acute 1)**. I zde bylo třeba podle příslušné tabulky 4.1.4 přiřadit standardní větu o nebezpečnosti, signální slovo a správný výstražný symbol. V tabulce 14 je zaznačen tento případ akutní toxicity. Data o chronické toxicitě pro ryby nejsou dostupná, test se prováděl, ale z hlediska klasifikace výsledky nejsou dostačující pro zařazení do kategorií.

Druhým testovaným živočichem na akutní toxicitu byl bezobratlovec (korýš) *Daphnia*, mající hodnoty: **EC₅₀ (48 h) = 8 mg/l**, zde jsem ovšem žádnou hodnotu neporovnával, jelikož jsem zjistil, že *Daphnie* byla taky zkoušená na chronickou toxicitu, a jsou k dispozici výsledky daných testů.

Nejnižší NOEC byl zaznamenán u třetího testovaného živočicha, byla to řasa *Desmodesmus subspicatus*: **NOEC (72h) = 0,016 mg/l**, což odpovídá **kategorii akutní toxicity 1**, kde se zjišťovala efektní koncentrace. Zde byl postup jednodušší, neboť jsem se řídil pouze tabulkou 4.1.0 písm. a). Hodnota **EC₅₀ (72h) = 0,38 mg/l** je menší než kritérium 1 mg/l, vyhodnotil jsem tedy **kategorii akutní toxicitu 1 (Aquatic acute 1)**.

Tabulka 14 vybrané údaje na štítku pro třídu nebezpečný pro vodní prostředí



AKUTNÍ NEBEZPEČNOST PRO VODNÍ PROSTŘEDÍ	
	Akutní toxicita 1
Výstražný symbol GHS	
Signální slovo	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti	H400: Vysoce toxický pro vodní organismy

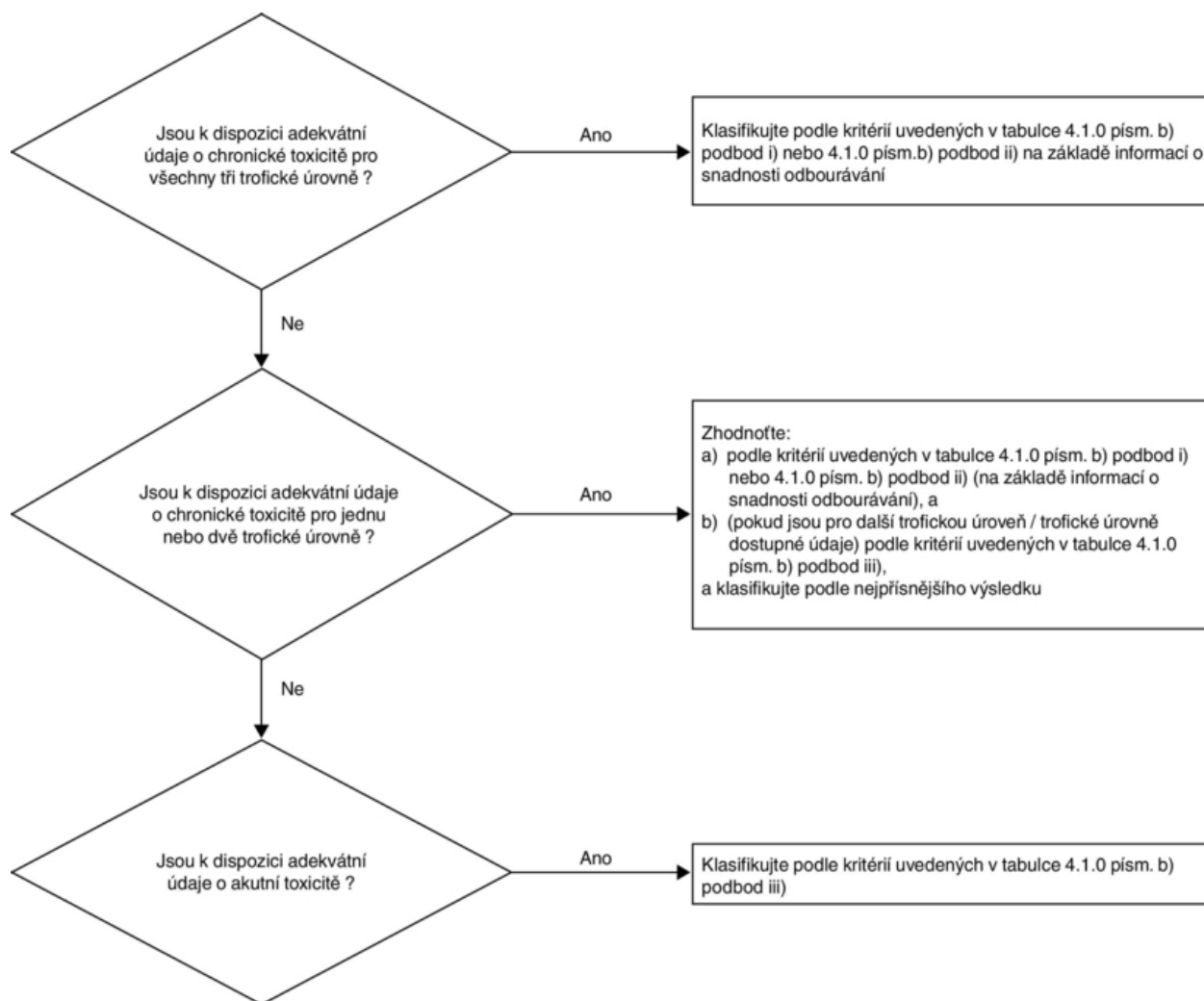
Pro případ posouzení chronické toxicity je třeba znát informaci o rozložitelnosti látky ve vodním prostředí a konkrétní data pro chronické toxicity. V testu degradace se ukázalo, že dicyklohexylamin je na 98 % odbouratelný ve vodě. Zjišťoval jsem, kdy se látka dá považovat za ve vodě snadno odbouratelnou a kdy ne. V případě provedeného testu odbouratelnosti je hodnota vyšší než 60 % odbouratelnosti dané látky ve vodě hodnocena za „snadno odbouratelnou“, konkrétní kritéria pro rychlost rozložení testované látky, jsou uvedeny v příloze I nařízení CLP článku 4.3.9.5.

U dicyklohexylaminu byly zhodnoceny výsledky dlouhodobých testů na vodních živočíchích. Postoupil jsem tedy na porovnávání výsledků testů pro chronickou toxicitu. Měl jsem dispozici tyto výsledky pro korýše *Daphnia*: **EC₅₀ (21 dní) = 0,14 mg/l**, **LC₅₀ (21 dní) = 1,3 mg/l**, **NOEC (21 dní) = 0,016 mg/l** a **NOEC (21 dní) = 0,049 mg/l**. Musí být brán zřetel na tu nejmenší NOEC hodnotu, neboť hodnota 0,016 mg/l se nejvíce blíží k hodnotě koncentraci, u které už by byl zpozorován nepříznivý účinek. Nyní se postupuje podle obrázku 4.1.1 v nařízení 286/2011/EU přílohy I, zde je tento logický diagram znázorněn na obrázku 4. Po prvním logickém uzlu jsem byl přesměrován na tabulku 4.1.0, kde jsem posuzoval podle vlastnosti, jak snadno se látka dokáže odbourat ve vodě.

V tabulce 4.1.0 b) podbodu ii) jsem látku vyhodnotil jako **Kategorie Chronická toxicita 2**. Avšak vzhledem k harmonizované klasifikaci dicyklohexylaminu je nutné prozatím ponechat klasifikaci přísnější – **kategorie chronická toxicita 1 (Aquatic chronic 1)**. Přiřazení H-věty, signálního slova a výstražného symbolu je znázorněno v tabulce 15.

Tabulka 15 Vybrané údaje na štítku pro třídu nebezpečný pro vodní prostředí

DLOUHODOBÁ NEBEZPEČNOST PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ				
	Chronická toxicita 1	Chronická toxicita 2	Chronická toxicita 3	Chronická toxicita 4
Výstražné symbol GHS			Žádný výstražný symbol	Žádný výstražný symbol
Signální slovo	Varování	Žádné signální slovo	Žádné signální slovo	Žádné signální slovo
Standardní věta o nebezpečnosti	H410: Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky	H411: Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky	H412: Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky	H413: Může vyvolat dlouhodobé škodlivé účinky pro vodní organismy



Obrázek 4 Kategorie látek představující dlouhodobou nebezpečnost pro vodní prostředí [23]

Tabulka 16 Kategorie klasifikace pro nebezpečnost pro vodní prostředí [23]

a) Akutní (krátkodobá) nebezpečnost pro vodní prostředí	
Kategorie Akutní toxicita 1: (poznámka 1)	
96 h LC ₅₀ (pro ryby)	≤ 1 mg/l a/nebo
48 h EC ₅₀ (pro koryše)	≤ 1 mg/l a/nebo
72 nebo 96 h ErC ₅₀ (pro řasy a jiné vodní rostliny)	≤ 1 mg/l. (poznámka 2)
b) Dlouhodobá nebezpečnost pro vodní prostředí.	
i) Nesnadno rozložitelné látky (viz poznámka 3), pro které jsou dostupná adekvátní data pro chronickou toxicitu ve vodním prostředí	
Kategorie chronická toxicita 1: (poznámka 1)	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	≤ 0,1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro řasy a jiné vodní rostliny)	≤ 0,1 mg/l
Kategorie chronická toxicita 2:	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro ryby)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l a/nebo

„Klasifikace, bezpečnostní síť“

Kategorie chronická toxicita 4:

Případy, kdy údaje neumožňují klasifikaci podle výše uvedených kritérií, nicméně existují určité důvody k obavám. Patří sem například špatně rozpustné látky, u nichž nebyla zaznamenána akutní toxicita na úrovních až do rozpustnosti ve vodě (poznámka 4) a které nejsou snadno rozložitelné v souladu s bodem 4.1.2.9.5 a mají experimentálně stanovený faktor bioakumulace ($BCF \geq 500$ (nebo pokud neexistuje, $\log Kow \geq 4$) svědčící o potenciálu k bioakumulaci; ty se zařadí do této kategorie, pokud neexistují vědecké důkazy, které prokazují, že klasifikace není nezbytná. K takovým důkazům patří chronická toxicita $NOEC > \text{rozpustnost ve vodě}$ nebo $> 1 \text{ mg/l}$, nebo jiný důkaz o rychlé rozložitelnosti v prostředí, než ten, který poskytuje jakákoli z metod vyjmenovaných v bodě 4.1.2.9.5.

Poznámka 1:

Při klasifikaci látek do kategorie Akutní toxicita 1 nebo do kategorie Chronická toxicita 1 je nezbytné zároveň uvést příslušný multiplikační faktor nebo faktory

Poznámka 2:

Klasifikace je založena na ErC_{50} [= EC_{50} (rychlost růstu)]. Není-li základ EC_{50} specifikován nebo není zaznamenána žádná ErC_{50} , zakládá se klasifikace na nejnižší dostupné EC_{50}

Poznámka 3:

Pokud nejsou k dispozici údaje o rozložitelnosti, ať už jsou stanoveny experimentálně nebo odhadem, měla by se látka považovat za látku, která není rychle rozložitelná. [23]




Z hlediska ekotoxicky je tedy dicyklohexylamin klasifikován:

- Aquatic acute 1; H400 Vysoce toxický pro vodní organismy
- Aquatic Chronic 1; H410 Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.

5.2.4 Závěr klasifikace dicyklohexylaminu

Pro lepší orientaci a přehlednost jsem vytvořil tabulku 17, která shrnuje klasifikaci dicyklohexylaminu podle nařízení (ES) č. 1272/2008. Tato samostatná klasifikace se oproti GHS liší v akutní toxicitě kategorií 3, kdy došlo k zpřísnění klasifikace z akutní toxicity kategorie 4, na základě dostupných výsledků testů.

Tabulka 17 Sumarizační tabulka klasifikace dicyklohexylaminu

Mezinárodní identifikace chemických látek	Číslo ES	Číslo CAS	Klasifikace	Označení		
			Kódy tříd a kategorií nebezpečnosti	Kódy standardních vět o nebezpečnosti	Výstražné symboly	signální slovo
dicyklohexylamin	202-980-7	101-83-7	Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H301 H311 H314 H400 H410	  	NEBEZPEČÍ

6 Klasifikace - N, N-dimetylisopropylamin


Tuto látku jsem si vybral pro klasifikaci z důvodu, že se nenachází v seznamu harmonizovaných látek. N, N-dimetylisopropylamin (dále jen „DMIPA“) se podle přiloženého bezpečnostního listu v příloze 4, používá jako katalyzátor polyuretanových hmot pro výrobu slévárenských jader a jako speciální chemikálie. Zde jsem se nacházel v situaci, kdy si nemohu průběh klasifikace kontrolovat s klasifikací podle GHS, tudíž podstatnou věcí pro správné zařazení jsou zde přesné informace. I v tomto případě jsem se řídil podle databáze ECHA, kde jsou zaznamenány výsledky všech testů, které doposud byly pro DMIPA provedeny. Pro lepší odůvodnění a mé porozumění jsem měl možnost nahlédnout do chemické zprávy o bezpečnosti (CSR), kde jsou uvedeny i vysvětleny důvody pro klasifikaci podle daných provedených testů. Jelikož jsem zde nemohl vytvořit tabulku jako ze seznamu harmonizovaných látek, vytvořil jsem alespoň tabulku 18 se základní identifikací DMIPA.

Tabulka 18 Identifikační tabulka (DMIPA)

Chemickým název	N, N-Dimetylisopropylamin
Číslo ES	213-635-5
Číslo CAS	996-35-0
Obsah látky (v % hm.)	99,00
Synonyma	N,N-Dimethyl-2-propanamine

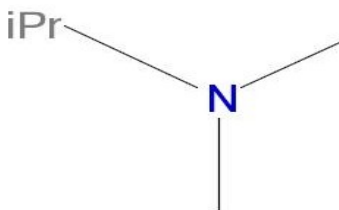
Pro lepší přehlednost jsem vytvořil obdobnou tabulku 19, která je uvede v teoretické části jako příklad klasifikace podle směrnice DSD. Nyní tedy vím, že veškeré informace o nebezpečí uvedené ve sloupci „klasifikace“ se musí objevit i po klasifikaci podle nařízení CLP a taky může být doplněno o další klasifikaci na základě dat nových.

Tabulka 19 Klasifikace DMIP podle směrnice 67/548/EHS

Název látky	EINECS	číslo CAS	Klasifikace	R-věty	S-věty	Symbol
N, N-Dimetylisopropylamin	213-635-5	996-35-0	F C Xn Xi N	R11 R35 R20/22 R37 R51/53	S16 S26 S26/37/39 S45 S61	

6.1 Postup

Opět bylo zapotřebí zjistit fyzikální stav látky, jde tedy o bezbarvou kapalinu s charakteristickým aminovým zápachem. Opět jsem postupoval podle nařízení CLP přílohy I, kde jsem postupně vylučoval vlastnosti a kritéria, které se látky netýkají, nebo se u látky tyto vlastnosti nepředpokládají. Na obrázku 5 je znázorněný strukturovaný vzorec DMIPA.



Obrázek 5 Strukturovaný vzorec N, N-dimetylisopropylaminu [24]

6.1.1 Posouzení tříd pro fyzikální nebezpečnost

Jako první byly na pořadí výbušniny, na ECHA nebyly informace o výbušnosti dostupné, po nahlédnutí do CSR byly oxidační a výbušné vlastnosti vyloučeny. Výbušnosti oxidující vlastnosti jsem vyloučil už při pohledu na strukturovaný vzorec DMIPA, kde není přítomna molekula kyslíku.




Po stejném postupu jako u dicyklohexylaminu jsem došel k vlastnosti hořlavé kapaliny. Teplota vzplanutí je u DMIPA **-24,8 °C** což k určení kategorie nestačí a proto jsem určoval kategorii podle počátečního bodu varu, který je **66,25 °C**. Podle kritérií v tabulce 20 můžete vidět, kde se body vzplanutí a počáteční bod varu vyskytují.

Tabulka 20 Kritéria pro hořlavé kapaliny [11]

Kategorie	Kritéria
1	Bod vzplanutí < 23 °C a počáteční bod varu ≤ 35 °C
2	Bod vzplanutí < 23 °C a počáteční bod varu > 35 °C
3	Bod vzplanutí ≥ 23 °C a ≤ 60 °C ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Pro účely toho nařízení lze plynové oleje, motorovou naftu a lehké topné oleje s bodem vzplanutí ≥ 55 °C a ≤ 75 °C považovat za látky kategorie 3.	

Hořlavosti 2. kategorie (Flam. Liq. 2) jsem hned přiřadil prozatímní údaje, které by se měly objevit na štítku s touto látkou. Údaje o označení pro hořlavost jsou znázorněny v tabulce 21.

Tabulka 21 Vybrané údaje na štítku pro hořlavé kapaliny

Klasifikace	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3
Výstražné symboly			
Signální slovo	Nebezpečí	Nebezpečí	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti	H224: Extrémně hořlavá kapalina a páry	H225: Vysoce hořlavá kapalina a páry	H226: Hořlavá kapalina a páry

Stejně jak u dicyklohexylaminu jsem vyloučil vlastnost samovolně reagující látky a směsi, které nevyhovují kritériím díky nevýbušným a neoxidujícím vlastnostem. DMIPA také není látkou samozápalnou, tzn. při styku se vzduchem i v malých množstvích nedojde k zapálení do pěti minut. Stejně tak u této látky nebyla prokázána vlastnost korozivní pro kovy.

6.1.2 Posouzení tříd nebezpečnosti pro zdraví

Test na akutní toxicitu pro orální cestu prokázal hodnoty **LD₅₀(oral, potkan) = 684 mg.kg⁻¹**, nyní podle tabulky 22 (strana 61) se tato hodnota pohybuje v intervalu hodnot pro kategorii 4, DMIPA jsem tedy přiřadil **akutní toxicitu kategorie 4 (Acute Tox. 4)**. Na akutní toxicitu dermální byl proveden standardní test na králících, při kterém nedošlo ani u jednoho jedince ke smrti, a také nebyly zpozorovány žádné známky systémové toxicity, pouze menší nekrózy po aplikaci. Z tohoto důvodu není DMIPA klasifikována jako akutně toxická pro

dermální cestu expozice (hodnota **LD₅₀ (derm., králík) > 2000 mg.kg⁻¹**). Při testu na akutní toxicitu inhalační, došlo k úmrtí 9 ze 12 testovaných potkanů. Byly naměřeny hodnoty LC₅₀(inhal., potkan) = 4,499 mg.m⁻³/4h což odpovídá podle níže uvedeného vztahu zhruba 753 ppmV při 4 hodinové expozici. Uvedl jsem zde vzorec 1, kde jsem vztah upravil pro 4h expozici.

$$X_{ppmV} = \frac{(X_{mg} * m^{-3}) * \left(\frac{24,45}{M}\right)}{6}$$

Vzorec 1 Vztah pro převod jednotek mg/kg na ppm [25]

Kde:

- M - je molární hmotnost látky
- 24,45 resp. 22,41 - je molární objem
- 24,45 l/mol - při teplotě 25 °C a tlaku 101,325 kPa

Podle tabulky je tedy DMIPA klasifikována pro **akutní toxicitu inhalační kategorie 3 (Acute Tox. 3)**. V tabulce 22 je opět vyznačen řádek a sloupec, ve kterých jsem porovnával hodnoty.





Tabulka 22 Přepočet experimentálně získaných hodnot rozmezí akutní toxicity (nebo kategorií nebezpečnosti pro akutní toxicitu) pro bodové odhady akutní toxicity pro účely klasifikace pro příslušné expozice [11]

cesty expozice	Klasifikační kategorie nebo experimentálně získaný odhad rozmezí akutní toxicity	Přepočtený odhad akutní toxicity (viz poznámka 1)
Orální (mg/kg tělesné hmotnosti)	0 < kategorie 1 ≤ 5	0,5
	5 < kategorie 2 ≤ 50	5
	50 < kategorie 3 ≤ 300	100
	300 < kategorie 4 ≤ 2 000	500
Dermální (mg/kg tělesné hmotnosti)	0 < kategorie 1 ≤ 50	5
	50 < kategorie 2 ≤ 200	50
	200 < kategorie 3 ≤ 1 000	300
	1 000 < kategorie 4 ≤ 2 000	1 100
Plyny (ppmV)	0 < kategorie 1 ≤ 100	10
	100 < kategorie 2 ≤ 500	100
	500 < kategorie 3 ≤ 2 500	700
	2 500 < kategorie 4 ≤ 20 000	4 500
Páry (mg/l)	0 < kategorie 1 ≤ 0,5	0,005
	0,5 < kategorie 2 ≤ 2,0	0,05
	2,0 < kategorie 3 ≤ 10,0	3
	10,0 < kategorie 4 ≤ 20,0	11
Prach/mlha	0 < kategorie 1 ≤ 0,05	0,005

(mg/l)	0,05 < kategorie 2 ≤ 0,5 0,5 < kategorie 3 ≤ 1,0 1,0 < kategorie 4 ≤ 5,0	0,05 0,5 1,5
--------	--	--------------------

V tabulce 23 jsou vyznačeny příslušné údaje na štítek pro klasifikaci na akutní toxicitu.

Tabulka 23 Vybrané údaje na štítku pro akutní toxicitu

Klasifikace	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3	Kategorie 4
Výstražné symboly				
Signální slovo	Nebezpečí	Nebezpečí	Nebezpečí	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti:	H300: Při požití může způsobit smrt	H300: Při požití může způsobit smrt	H301: Toxický při požití	H302: Zdraví škodlivý při požití
	H310: Při styku s kůží může způsobit smrt	H310: Při styku s kůží může způsobit smrt	H311: Toxický při styku s kůží	H312: Zdraví škodlivý při styku s kůží
	H330: Při vdechování, může způsobit smrt	H330: Při vdechování, může způsobit smrt	H331: Toxický při vdechování	H332: Zdraví škodlivý při vdechování

Test na dráždivost či žíravost akorát potvrdil potenciální žíravost pro kůži. Už podle pH = 12,53, jsem usoudil, že je podezřelé vysoké. DMIPA je tedy **žíravý pro kůži kategorie 1A (Skin Corr. 1A)**. S touto zkouškou na žíravost také souvisí metoda pro stanovení vážného poškození či podráždění očí. Z předpokladů pro jeho žíravost a silně alkalickou pH hodnotu bylo stanoveno, že DMIPA způsobuje **vážné podráždění očí kategorie 1 (Eye Damage 1)**.

V tabulce 24 a 25 jsou znázorněny údaje, týkající se klasifikace pro žíravost/dráždivost pro kůži i oči.

Tabulka 24 Údaje na štítku pro žíravost/dráždivost pro kůži

Klasifikace	Kategorie 1A/1B/1C	Kategorie 2
Výstražné symboly GHS		
Signální slovo	Nebezpečí	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti	H314: Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí	H315: Dráždí kůži

Tabulka 25 Údaje na štítku pro vážné poškození očí

Klasifikace	Kategorie 1	Kategorie 2
Výstražné symboly GHS		
Signální slovo	Nebezpečí	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti	H318: Způsobuje vážné poškození očí	H319: Způsobuje vážné podráždění očí

V databázi ECHA jsem se dozvěděl, že zde u DMIPA byl v roce 1986 proveden test na morčatech pro zjištění **senzibilizace dýchacích cest nebo kůže**. Podle směrnice Rady 86/609/EHS ze dne 24. listopadu 1986 byla přijata až po provedení těchto testů. Na 29 z 30 testovaných hlodavců nebyl upozorovaný žádný účinek pro účel klasifikace podle kritérií nařízení CLP.

Na mutagenitu v zárodečných buňkách bylo provedeno hned několik testů, podle zprávy CSR, kde jsou popsány podrobné záznamy o testovaných buňkách, jejích výsledcích a následných závěrů. Veškeré testy vyšly **pro mutagenitu v zárodečných buňkách** negativně (pod hranicí DNEL).

Test na **karcinogenitu** ještě doposud nebyl proveden, data tedy nejsou dostupná. Testy na **toxicitu pro reprodukci** ovšem provedeny byly a nebyly upozorovány **žádné nepříznivé účinky na sexuální funkci nebo vývoj** a rovněž na **laktaci**.

DMIPA byl na základě testu pro akutní toxicitu, kde bylo podezření u inhalační cesty expozice, že může poškodit respirační trakt, podroben testu na toxicitu pro cílové orgány – jednorázová expozice. Výsledky splňují kritéria pro podráždění dýchacích cest pro kategorii 3. Klasifikoval jsem tuto látku tedy jako **toxický pro specifické cílové orgány kategorií 3 (STOT Single Exp. 3)**. V tabulce 26 jsem opět vyznačil označení této klasifikace. Při subchronickém testu na **toxicitu pro specifické cílové orgány – opakovaná expozice** byla zjištěna hodnota **NOAEL** (dávka bez pozorovaného nepříznivého účinku) = **90 mg/kg**, která nesplňuje kritéria pro zařazení do kategorií, z tohoto důvodu jsem látku neklasifikoval.

Tabulka 26 Údaje na štítku klasifikace pro toxicitu pro specifické cílové orgány po jednorázové expozici

Klasifikace	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3
Výstražné symboly			
Signální slovo	Nebezpečí	Varování	Varování
Standardní věta o nebezpečnosti	H370: Způsobuje poškození orgánů (nebo uvést všechny postižené orgány, jsou-li známy) (uveďte cestu expozice, je-li přesvědčivě prokázáno, že ostatní cesty expozice nejsou bezpečné)	H371: Může způsobit poškození orgánů (nebo uvést všechny postižené orgány, jsou-li známy) (uveďte cestu expozice, je-li přesvědčivě prokázáno, že ostatní cesty expozice nejsou bezpečné)	H335: Může způsobit podráždění dýchacích cest; nebo H336: Může způsobit ospalost nebo závratě

6.1.3 Posouzení tříd nebezpečnosti pro životní prostředí

U této části klasifikace je třeba opět zdůraznit, že musí být brán zřetel na veškeré poskytnuté informace. Jedná o nejsložitější část, kde snadno může dojít ke špatnému zařazení, neboť se lze lehce splést. Třeba při převodu jednotek může dojít k přehlédnutí hodnoty či desetinné čárky. Taky jsem musel dbát zřetel na spolehlivost podle Klimishe, výsledky testů se mohou lišit byť o málo, ale i nepatrná odchylka v testech může látku dělit od limitů daných kategorií a takové chyby by pak stály společnosti, které tyto látky vyrábí ve velkém množství, značné finanční náklady.

Krátkodobá toxicita pro rybu *Leuciscus idus* při $LC_{50} = 31,6 \text{ mg/l/96 h}$ pro zařazení do kategorie akutní toxicity 1 příliš vysoká hodnota, proto jsem nedošel k žádnému zařazení. Další hodnoty se týkají krátkodobé toxicity pro bezobratlé živočichy. Test proběhl pro korýše *Daphnia magna*, bylo naměřeno $EC_{50}/LC_{50} = 38,42 \text{ mg/l/48 h}$, $EC_{10}/LC_{10}/NOEC = 1,73 \text{ mg/l}$, dochází ke stejné situaci jako u krátkodobého testu pro ryby. Hodnoty koncentrací jsou, co se toxicity týče, bez negativních účinků pro vodní organismy, neklasifikoval jsem tedy. Z mikroorganismů byla testu pro krátkodobou toxicitu podrobena bakterie *Pseudomonas putida*, u které byly naměřeny hodnoty $EC_{50}/LC_{50} = 48,2 \text{ mg/l/17 h}$ a $EC_{10}/LC_{10}/NOEC = 36,8 \text{ mg/l}$, které jsou opět pro účely začlenění do kategorií pro akutní toxicitu příliš vysoké. Pro řasu *Desmodesmus subspicatus* jsou k dispozici výsledky krátkodobé i dlouhodobé expozice pro toxicitu pro životní prostředí. Při krátkodobém testu vyšly hodnoty koncentrace $EC_{50}/LC_{50} = 5,38 \text{ mg/l/72 h}$, tato hodnota je ale opět z hlediska začlenění příliš vysoká.

Studie pro **dlouhodobou toxicitu pro ryby** jsou podle ECHA vědecky neopodstatněné, žádné hodnoty tedy nemám k dispozici. **Dlouhodobá toxicita pro bezobratlé živočichy** neměla výsledky hodné zařazení pro účely tohoto nařízení. Zaujala mě mnohem výraznější hodnota, a to u testu dlouhodobého pro řasu *Desmodesmus subspicatus*, kde byla naměřena hodnota $EC_{10}/LC_{10}/NOEC = 0,93 \text{ mg/l}$. Jedná se o dlouhodobou nebezpečnost pro životní prostředí, řídím se tedy opět grafickým diagramem na obrázku 4 (str. 52). Po prvním logickém uzlu jsem odkázán na tabulku 4.1.0 podbod b) i) nařízení 286/2011/EU (tabulka 27). DMIPA není snadno odbouratelný ve vodě a postupně vylučuji kategorie. Hodnota 0,93 mg/l se nachází v limitu $> 0,1 \text{ až } \leq 1 \text{ mg/l}$ pro chronickou NOEC pro řasy a jiné vodní rostliny. Klasifikuji tedy DMIPA Toxický pro vodní prostředí - **Kategorie Chronická toxicita 2 (Aquatic Chronic 2)**. Postup porovnání tabulkových hodnot znázorněn opět v tabulce 27 a vybrané údaje pro štítek v tabulce 28.

Tabulka 27 Kategorie klasifikace pro nebezpečnost pro vodní prostředí

a) Akutní (krátkodobá) nebezpečnost pro vodní prostředí	
Kategorie Akutní toxicita 1: (poznámka 1)	
96 h LC ₅₀ (pro ryby)	≤ 1 mg/l a/nebo
48 h EC ₅₀ (pro koryše)	≤ 1 mg/l a/nebo
72 nebo 96 h ErC ₅₀ (pro řasy a jiné vodní rostliny)	≤ 1 mg/l. (poznámka 2)
b) Dlouhodobá nebezpečnost pro vodní prostředí.	
i) Nesnadno rozložitelné látky (viz poznámka 3), pro které jsou dostupná adekvátní data pro chronickou toxicitu ve vodním prostředí	
Kategorie chronická toxicita 1: (poznámka 1)	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	≤ 0,1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro řasy a jiné vodní rostliny)	≤ 0,1 mg/l
Kategorie chronická toxicita 2:	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro ryby)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro řasy a jiné vodní rostliny)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l.
iv) Snadno rozložitelné látky (viz poznámka 3), pro které jsou dostupná adekvátní data pro chronickou toxicitu ve vodním prostředí	
Kategorie chronická toxicita 2: (viz poznámka 1)	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro ryby)	≤ 0,01 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	≤ 0,01 mg/l a/nebo
NOEC nebo EC _x (pro řasy a jiné vodní rostliny)	≤ 0,01 mg/l
Kategorie chronická toxicita 2:	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro ryby)	> 0,01 až ≤ 0,1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	> 0,01 až ≤ 0,1 mg/l a/nebo
NOEC nebo EC _x (pro řasy a jiné vodní rostliny)	> 0,01 až ≤ 0,1 mg/l.
Kategorie chronická toxicita 3:	
Chronická NOEC nebo EC _x (pro ryby)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro koryše)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l a/nebo
Chronická NOEC nebo EC _x (pro řasy a jiné vodní rostliny)	> 0,1 až ≤ 1 mg/l.
v) Látky, pro které nejsou dostupná adekvátní data pro chronickou toxicitu ve vodním prostředí	
Kategorie chronická toxicita 1: (poznámka 1)	
96 h LC ₅₀ (pro ryby)	≤ 1 mg/l a/nebo
48 h EC ₅₀ (pro koryše)	≤ 1 mg/l a/nebo
72 nebo 96 h ErC ₅₀ (pro řasy a jiné vodní rostliny)	≤ 1 mg/l. (poznámka 2)
a látka není snadno rozložitelná a/nebo nebo experimentálně stanovený faktor biokoncentrace (BCF) ≥ 500 (nebo, pokud neexistuje, log K _{ow} ≥ 4), (poznámka 3).	
Kategorie chronická toxicita 2:	
96 h LC ₅₀ (pro ryby)	> 1 až ≤ 10 mg/l a/nebo
48 h EC ₅₀ (pro koryše)	> 1 až ≤ 10 mg/l a/nebo
72 nebo 96 h ErC ₅₀ (pro řasy a jiné vodní rostliny)	> 1 až ≤ 10 mg/l (poznámka 2)

<p>2) vodní rostliny) a látka není snadno rozložitelná a/nebo nebo experimentálně stanovený faktor biokoncentrace (BCF) ≥ 500 (nebo, pokud neexistuje, $\log K_{ow} \geq 4$), (poznámka 3).</p> <p>Kategorie chronická toxicita 3: 96 h LC₅₀ (pro ryby) > 10 až ≤ 100 mg/l a/nebo 48 h EC₅₀ (pro koryšce) > 10 až ≤ 100 mg/l a/nebo 72 nebo 96 h ErC₅₀ (pro řasy a jiné) > 10 až ≤ 100 mg/l (poznámka 2) vodní rostliny) a látka není snadno rozložitelná a/nebo nebo experimentálně stanovený faktor biokoncentrace (BCF) ≥ 500 (nebo, pokud neexistuje, $\log K_{ow} \geq 4$), (poznámka 3).</p>	
<p>„Klasifikace, bezpečnostní síť“ Kategorie chronická toxicita 4: Případy, kdy údaje neumožňují klasifikaci podle výše uvedených kritérií, nicméně existují určité důvody k obavám. Patří sem například špatně rozpustné látky, u nichž nebyla zaznamenána akutní toxicita na úrovních až do rozpustnosti ve vodě (poznámka 4) a které jsou snadno rozložitelné v souladu s bodem 4.1.2.9.5 a mají experimentálně stanovený faktor bioakumulace (BCF) ≥ 500 (nebo pokud neexistuje, $\log K_{ow} \geq 4$) svědčící o potenciálu k bioakumulaci; ty se zařadí do této kategorie, pokud neexistují vědecké důkazy, které prokazují, že klasifikace není nezbytná. K takovým důkazům patří chronická toxicita NOEC > rozpustnost ve vodě nebo > 1 mg/l, nebo jiný důkaz o rychlé rozložitelnosti v prostředí, než ten, který poskytuje jakákoli z metod vyjmenovaných v bodě 4.1.2.9.5.</p>	





Tabulka 28 vybrané údaje naš títku pro dlouhodobou nebezpečnost pro životní prostředí

DLOUHODOBÁ NEBEZPEČNOST PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ				
	Chronická toxicita 1	Chronická toxicita 2	Chronická toxicita 3	Chronická toxicita 4
Výstražné symbol GHS			Žádný výstražný symbol	Žádný výstražný symbol
Signální slovo	Varování	Žádné signální slovo	Žádné signální slovo	Žádné signální slovo
Standardní věta o nebezpečnosti	H410: Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky	H411: Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky	H412: Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky	H413: Může vyvolat dlouhodobé škodlivé účinky pro vodní organismy

6.1.4 Závěr klasifikace N, N-dimetylisopropylaminu

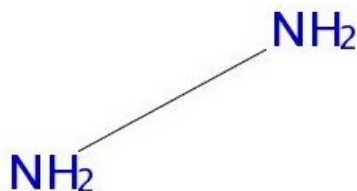
Pro přehlednost, jsem podobně jako i dicyklohexylaminu vytvořil tabulku 29 s vybranými údaji, ke kterým jsem při klasifikaci N, N-dimetylisopropylaminu došel. Oproti klasifikaci podle DSD a DPD došlo k detailnějšímu rozdělení jednotlivých nebezpečných vlastností, k přesnějším popisům způsobující nebezpečí a přibyl výstražný symbol pro akutní toxicitu kategorie 4.

Tabulka 29 Souhrnná tabulka klasifikace DMIPA

Mezinárodní identifikace chemických látek	Číslo ES	Číslo CAS	Klasifikace	Označení		
			Kódy tříd a kategorií nebezpečnosti	Kódy standardních vět o nebezpečnosti	Výstražné symboly	signální slovo
N,N-dimetylisopropylaminu	213-635-5	996-35-0	Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 Skin. Corr. 1A Acute Tox. 3 Eye Dam. 1 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	H225 H302 H314 H331 H318 H335 H411	   	NEBEZPEČÍ

7 Klasifikace Hydrazin hydrátu 24%


Poslední látkou, kterou jsem klasifikoval, byla směs Hydrazin hydrátu 24%. Tato směs se využívá pro úpravu napájecích vod do spalovacích zařízení. Na obrázku 6 je znázorněn strukturovaný vzorec hydrazinu.







Obrázek 6 Strukturovaný vzorec hydrazinu [26]

Pro lepší přehlednost a orientaci jsem opět vytvořil identifikační tabulku 30 s klasifikací podle směrnice DSD a potom podle nařízení CLP (tabulka 31). V tabulce jsou znázorněny čisté látky, tzn. 100% koncentrace. Nebezpečné vlastnosti s přidělenými R-větami budu porovnávat s hodnotami v člancích a tabulkách vyhlášky č. 402/2011 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností chemických látek a chemických směsí a balení a označování nebezpečných chemických směsí.

Tabulka 30 Orientační tabulka klasifikace hydrazinu podle DSD/DPD

Název výrobku/přípravku	Identifikátory	%	67/548/EHS Klasifikace	Výstražné symboly
hydrazin	ES: 206-114-9 CAS: 302-01-2 Index: 007-008-00-3	100	R10 Carc. Cat. 2; R45 T; R23/24/25 C; R34 R43 N; R50/53	

Tabulka 31 Tabulka ze seznamu harmonizovaných látek jako 100% čistá látka [11]

Mezinárodní identifikace chemických látek	Číslo ES	Číslo CAS	Klasifikace	Označení		Specifické koncent. limity, multiplikační faktory
			Kódy tříd a kategorií nebezpečnosti	Kódy standardních vět o nebezpečnosti	Výstražné symboly	
hydrazine	206-114-9	302-01-2	Flam. Liq. 3 Carc. 1B Acute Tox. 3 (*) Acute Tox. 3(*) Acute Tox. 3(*) Skin Corr. 1B Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H226 H350 H331 H311 H301 H314 H317 H400 H410	   	Skin Corr. 1B; H314: C ≥ 10 % Skin Irrit. 2; H315: 3 % ≤ C < 10 % Eye Irrit. 2; H319: 3 % ≤ C < 10 %

7.1 Postup podle DSD

Roztok Hydrazin-hydrát 24% (24 % hydrazinu ve vodném roztoku) – uvedeno v bezpečnostním listu od dodavatele. Informace o látce hydrazin jsem čerpal z ECHA, kde jsou výsledky testů a zkoušek nejnovější. Většina bezpečnostních listů o hydrazinu jsou data staršího, a tak jsem se spoléhal právě na evropskou agenturu pro chemické látky. Nejdříve jsem si však musel zkontrolovat klasifikaci podle CLP, kde se hydrazin nachází jako 100% čistá látka. Vypsal jsem si pouze ty nejdůležitější výsledky a hodnoty testů pro tuto látku, protože celková překlasifikace je rozhodně náročnější proces, než který jsem popisoval u dvou předchozích látek.

Protože se jedná o vodný roztok hydrazinu, který je považován za směs, provádíme klasifikaci této směsi. Postupujeme podle platné vyhlášky č. 402/2011 Sb. přílohy II, oddíl B.

Postupujeme podle jednotlivých nebezpečných vlastností hydrazinu uvedených v tabulce 30 a podle informace o koncentraci hydrazinu v konečné směsi.

Pro stanovení **hořlavosti** jsem vycházel ze skutečného bodu vzplanutí směsi $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, který je uveden v bezpečnostním listu, nejedná se o hořlavou kapalinu ve smyslu klasifikace směsi.

Pro stanovení **karcinogenity** byla použita tabulka 32, kde jsem vyznačil klasifikaci směsi pro karcinogenitu. Věta R45 tedy zůstává.

Tabulka 32 Koncentrační limity pro stanovení karcinogenity, mutagenity a reprodukční toxicity[27]

Klasifikace látky	Klasifikace směsi (vyjma plynné)	
	Kategorie 1 a 2	Kategorie 3
karcinogenní látky kategorie 1 nebo 2 s R45 nebo R49	$c \geq 0,1\%$ karcinogenní; R45, R49 jsou povinné v případě potřeby	
karcinogenní látky kategorie 3 s R40		$c \geq 1\%$ karcinogenní; R40 povinná (není-li již přiřazena R45)
karcinogenní látky kategorie 1 nebo 2 s R46	$c \geq 0,1\%$ mutagenní; R46 povinná	
mutagenní látky kategorie 3 s R68		$c \geq 0,1\%$ mutagenní; R68 povinná (není-li již přiřazena R46)

Pro stanovení **toxicity** směsi použiji tabulku 33, kde jsem vyznačil klasifikaci směsi pro toxicitu. Došlo ke změně, kdy jsem přiřadil hydrazinu místo toxicity T, **škodlivost pro zdraví Xn s R20, R21, R22**.

Tabulka 33 Koncentrační limity pro stanovení toxicity a zdraví škodlivosti [27]

Klasifikace látky	Klasifikace směsi (vyjma plynné)		
	T+	T	Xn
T+ s R26, R27, R28	$c \geq 7\%$	$1\% \leq c < 7\%$	$0,01\% \leq c < 1\%$
T s R23, R24, R25		$c \geq 25\%$	$3\% \leq c < 25\%$
Xn s R20, R21, R22			$c \geq 25\%$

Pro stanovení **žiravosti** směsi použijí tabulku 34, kde jsem vyznačil klasifikaci směsi pro žiravost. Při 24% koncentraci se věta o specifické rizikovosti nemění a je dále povinná setrvat.

Tabulka 34 Koncentrační limity pro stanovení žiravosti a dráždivosti [27]

Klasifikace látky	Klasifikace směsi (vyjma plynné)			
	C s R35	C s R34	Xi s R41	Xi s R36, R37, R38
C s R35	$c \geq 10 \%$ R35 povinná	$5 \% \leq c < 10 \%$ R34 povinná	$c \geq 5 \%$	$1 \% \leq c < 5 \%$ R36/38 povinná
C s R34		$c \geq 10 \%$ R34 povinná	$c \geq 10 \%$	$5 \% \leq c < 10 \%$ R36/38 povinná
Xi s R41			$c \geq 10 \%$ R41 povinná	$5 \% \leq c < 10 \%$ R36 povinná
Xi s R36, R37, R38				$c \geq 20 \%$ R36, R37, R38 jsou povinné z hlediska přítomné koncentrace, vztahuje-li se na dané látky

Pro stanovení **senzibilizace** směsi použijí tabulku 35, kde jsem vyznačil klasifikaci směsi pro senzibilizaci. Opět jako u žiravosti, i zde je věta R43 povinná při daném limitu koncentrace.

Tabulka 35 Koncentrační limity pro stanovení senzibilizace [27]

Klasifikace látky	Klasifikace směsi (vyjma plynné)	
	Senzibilizující s R42	Senzibilizující s R43
Senzibilizující s R42	$c \geq 1 \%$ R42 povinná	
Senzibilizující s R43		$c \geq 1 \%$ R43 povinná

Pro stanovení **nebezpečnosti pro životní prostředí** směsi použijí tabulku 36, která mne odkazuje na tabulku 37. Pro hodnocení této nebezpečné vlastnosti potřebuji údaj o $LC_{50}/IC_{50}/EC_{50}$ pro vodní organismy. Nejnížší údaj pro akutní toxicitu je pro řasu *Desmodesmus subspicatus* EC_{50} (48h) = 0,017 mg/L. V této tabulce jsem si vyznačil klasifikaci směsi pro nebezpečnost pro životní prostředí.

Tabulka 36 Akutní toxicita pro vodní prostředí a dlouhodobé nepříznivé účinky [27]

Klasifikace látky	Klasifikace směsi		
	N, R 50-53	N, R 51-53	N, R 52-53
N, R 50-53	viz tabulka 37	viz tabulka 37	viz tabulka 37
N, R 51-53		$c \geq 25 \%$	$2,5 \% \leq c < 25 \%$
N, R 52-53			$c \geq 25 \%$

Tabulka 37 Akutní toxicita pro vodní prostředí a dlouhodobé nepříznivé účinky látek vysoce toxických pro vodní prostředí [27]





Hodnota LC_{50} nebo EC_{50} („ $(E)C_{50}$ “) látky klasifikované jako N, R 50-53(mg/l)	Klasifikace směsi		
	N, R 50-53	N, R 51-53	N, R 52-53
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	$c \geq 25 \%$	$2,5 \% \leq c < 25 \%$	$0,25 \% \leq c < 2,5 \%$
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	$c \geq 2,5 \%$	$0,25 \% \leq c < 2,5 \%$	$0,025 \% \leq c < 0,25 \%$
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	$c \geq 0,25 \%$	$0,025 \% \leq c < 0,25 \%$	$0,0025 \% \leq c < 0,025 \%$
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	$c \geq 0,025 \%$	$0,0025 \% \leq c < 0,025 \%$	$0,00025 \% \leq c < 0,0025 \%$
$0,00001 < L(E)C_{50} \leq 0,0001$	$c \geq 0,0025 \%$	$0,00025 \% \leq c < 0,0025 \%$	$0,000025 \% \leq c < 0,00025 \%$

Při této kontrole klasifikace podle DSD, kde jsem se řídil tabulky s koncentračními limity ve vyhlášce 402/2011 Sb., došlo ke změně toxicity na zdraví škodlivost. Poté jsem řešil náročnější část, kdy jsem klasifikoval podle nařízení CLP. Postupoval jsem obdobným způsobem jako u klasifikace podle DSD.

7.2 Postup podle CLP

Roztok Hydrazin-hydrát 24% (24 % hydrazinu ve vodném roztoku) – uvedeno v bezpečnostním listu od dodavatele, hodnotíme jako směs.

Tabulka 38 Klasifikace složek směsi podle CLP (uvedené v databázi ECHA)

Mezinárodní identifikace chemických látek	Číslo ES	Číslo CAS	Klasifikace	Označení		Specifické koncent. limity, multiplikační faktory	Koncentrace složky (Hmot. %)
			Kódy tříd a kategorií nebezpečnosti	Kódy standardních vět o nebezpečnosti	Výstražné symboly		
hydrazine	206-114-9	302-01-2	Flam. Liq. 3 Carc. 1B Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Acute Tox. 2 Skin Corr. 1B Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H226 H350 H301 H311 H330 H314 H317 H400 H410	   	Skin Corr. 1B; H314: C ≥ 10 % Skin Irrit. 2; H315: 3 % ≤ C < 10 % Eye Irrit. 2; H319: 3 % ≤ C < 10 %	24

Postupujeme podle nařízení CLP přílohy I, identická příloha jako u látek, a podle jednotlivých nebezpečných vlastností uvedených v tabulce 38.

Pro stanovení **hořlavosti** vycházím ze skutečného bodu vzplanutí směsi > 100 °C, který je uveden v bezpečnostním listu, nejedná se o hořlavou kapalinu ve smyslu klasifikace směsi podle nařízení CLP.

Pro stanovení **karcinogenity** použiji tabulku 3.6.2 přílohy I (tabulka 39), kde jsem vyznačil odpovídající klasifikaci směsi. 24% roztok hydrazin-hydrát má stejné karcinogenní účinky, jako 100% hydrazin – **karcinogen kategorie 1B (Carc. 1B)**.

Tabulka 39 Obecné koncentrační limity složek směsi klasifikovaných jako karcinogen, které vedou ke klasifikaci směsi

Složka klasifikovaná jako:	Obecné koncentrační limity vedoucí ke klasifikaci směsi pro:		
	Karcinogen kategorie 1A	Karcinogen kategorie 1B	Karcinogen kategorie 2
Karcinogen kategorie 1A	$\geq 0,1 \%$	—	—
Karcinogen kategorie 1B	—	$\geq 0,1 \%$	—
Karcinogen kategorie 2	—	—	$\geq 1,0 \%$

Pro stanovení **toxicity** směsi použijí článek 3.1.3.6.1 a výsledky akutních toxicit pro hydrazin zveřejněné v databázi ECHA – **LD₅₀ (oral, rat) = 108 - 141 mg/kg**, **LD₅₀ (dermal, rat) = 91 mg/kg** a **LC₅₀ (inhal. rat / 4h) = 570 ppm**. Odhad akutní toxicity směsi (**ATE_{směs}**) jsem stanovil výpočtem podle vzorce 2:

$$ATE_{směs} = 100 \cdot \sum_n \frac{ATE_i}{C_i}$$

Vzorec 2 Vztah pro výpočet odhadu akutní toxicity

Kde:

- C_i je koncentrace i -té složky (% hmot. nebo % obj.)
- i je jednotlivá složka od 1 do n
- n je počet složek
- ATE_i je skutečná hodnota akutní toxicity i -té složky (hydrazinu)

Výpočet:

- Orální:

$$ATE_{směs} = 100 \cdot \sum_n \frac{108}{24} = 450 mg/kg, \text{ což odpovídá kategorii 4}$$

- Dermální:

$$ATE_{směs} = 100 \cdot \sum_n \frac{91}{24} = 379,2 mg/kg, \text{ což odpovídá kategorii 3}$$

- Inhalační (pro plyny):

$$ATE_{směs} = 100 \cdot \sum_n \frac{570}{24} = 2375 ppmV, \text{ což odpovídá kategorii 3}$$

V tabulce 40 jsem vyznačil zařazení směsi 24% hydrazinu ve vodném roztoku z hlediska akutní toxicity, podle výsledků vztahu pro odhad akutní toxicity.

Tabulka 40 Přepočítání experimentálně získaných hodnot rozmezí akutní toxicity (nebo kategorií nebezpečnosti pro akutní toxicitu) pro bodové odhady akutní toxicity pro účely klasifikace pro příslušné expozice

cesty expozice	Klasifikační kategorie nebo experimentálně získaný odhad rozmezí akutní toxicity	Přepočtený odhad akutní toxicity (viz poznámka 1)
Orální (mg/kg tělesné hmotnosti)	$0 < \text{kategorie } 1 \leq 5$	0,5
	$5 < \text{kategorie } 2 \leq 50$	5
	$50 < \text{kategorie } 3 \leq 300$	100
	$300 < \text{kategorie } 4 \leq 2\,000$	500
Dermální (mg/kg tělesné hmotnosti)	$0 < \text{kategorie } 1 \leq 50$	5
	$50 < \text{kategorie } 2 \leq 200$	50
	$200 < \text{kategorie } 3 \leq 1\,000$	300
	$1\,000 < \text{kategorie } 4 \leq 2\,000$	1\,100
Plyny (ppmV)	$0 < \text{kategorie } 1 \leq 100$	10
	$100 < \text{kategorie } 2 \leq 500$	100
	$500 < \text{kategorie } 3 \leq 2\,500$	700
	$2\,500 < \text{kategorie } 4 \leq 20\,000$	4\,500
Páry (mg/l)	$0 < \text{kategorie } 1 \leq 0,5$	0,005
	$0,5 < \text{kategorie } 2 \leq 2,0$	0,05
	$2,0 < \text{kategorie } 3 \leq 10,0$	3
	$10,0 < \text{kategorie } 4 \leq 20,0$	11
Prach/mlha (mg/l)	$0 < \text{kategorie } 1 \leq 0,05$	0,005
	$0,05 < \text{kategorie } 2 \leq 0,5$	0,05
	$0,5 < \text{kategorie } 3 \leq 1,0$	0,5
	$1,0 < \text{kategorie } 4 \leq 5,0$	1,5

Pro stanovení **žiravosti** jsem vycházel z tabulky 3.2.3 přílohy I (tabulka 41), kde jsem vyznačil odpovídající klasifikaci směsi, kterou je **žiravost pro kůži kategorie 1B (Skin corr. 1B)**.

Tabulka 41 koncentrační limity složek klasifikovaných pro žiravost/dráždivost, které vedou ke klasifikaci směsi

Součet složek klasifikovaných jako:	Koncentrace vedoucí ke klasifikaci směsi jako:	
	žiravé pro kůži	dráždivé pro kůži
	kategorie 1 (viz poznámka níže)	kategorie 2
žiravé pro kůži kategorie 1A, 1B, 1C	$\geq 5 \%$	$\geq 1 \%$ ale $< 5 \%$
dráždivé pro kůži kategorie 2		$\geq 10 \%$
$(10 \times \text{žiravé pro kůži kategorie 1A, 1B, 1C}) + \text{dráždivé pro kůži kategorie 2}$		$\geq 10 \%$

Poznámka

Součet všech složek směsí zařazených jako žíravých pro kůži do jednotlivých kategorií 1A, 1B nebo 1C musí být 5 %, aby směs byla zařazena jako žíravá pro kůži do odpovídající kategorie 1A, 1B nebo 1C. Je-li součet složek v kategorii žíravosti 1A < 5 %, avšak součet složek kategorie 1A+1B je ≥ 5 %, směs se klasifikuje jako žíravá pro kůži kategorie 1B. Obdobně, je-li součet složek žíravých pro kůži kategorie 1A+1B < 5 %, avšak součet složek kategorie 1A+1B+1C je ≥ 5 %, směs se klasifikuje jako žíravá pro kůži kategorie 1C. [11]

Pro stanovení **senzibilizace** jsem vycházel z tabulky 3.4.3 přílohy I (tabulka 42), kde jsem vyznačil odpovídající klasifikaci směsi a došel jsem při porovnání ke klasifikaci **senzibilizující kůži kategorie 1 (Skin sens. 1)**.

Tabulka 42 Koncentrační limity složek senzibilizující kůži nebo dýchací cesty, které vedou ke klasifikaci směsi

Složka klasifikovaná jako:	Obecné koncentrační limity vedoucí ke klasifikaci směsi jako:		
	Látka senzibilizující dýchací cesty Kategorie 1		Látka senzibilizující kůži Kategorie 1
	tuhé/kapalné	plynné	všechna skupenství
Látka senzibilizující dýchací cesty Kategorie 1	$\geq 1,0$ %	$\geq 0,2$ %	
Látka senzibilizující dýchací cesty Podkategorie 1 A	$\geq 0,1$ %	$\geq 0,1$ %	
Látka senzibilizující dýchací cesty Podkategorie 1B	$\geq 1,0$ %	$\geq 0,2$ %	
Látka senzibilizující kůži Kategorie 1			$\geq 1,0$ %
Látka senzibilizující kůži Podkategorie 1 A			$\geq 0,1$ %
Látka senzibilizující kůži Podkategorie 1B			$\geq 1,0$ %

Pro stanovení **nebezpečnosti pro životní prostředí** směsi se používají dva postupy:

- Máme k dispozici výsledky akutních ekotoxicit pro směs,
- máme k dispozici výsledky akutních ekotoxicit jednotlivých (relevantních*) složek.

*) relevantními složkami se rozumí látky, které jsou klasifikovány jako „akutně toxická kategorie 1“ nebo „chronicky toxická kategorie 1“ a které jsou přítomny v koncentraci 0,1 % hmotnosti nebo vyšší, což je případ látky hydrazin.

V mém případě mám k dispozici pouze výsledky akutní ekotoxicity hydrazinu, použil jsem tedy postup b., který je popsán v článku 4.1.3.5 přílohy I nařízení 286/2001/EU, který mě navedl k použití tabulky 4.1.1. Jelikož součet složek zařazených do kategorie 1 akutní toxicity je nižší než 25 %, nebude směs zařazena do této kategorie.

Pro zařazení do kategorií chronické toxicity jsem použil postup z článku 4.1.3.5.4 přílohy I a tabulky 4.1.3 (tabulka 43) kde podle výsledku ekotoxicity *Desmodesmus subspicatus* $EC_{50}/48h = 0,017 \text{ mg/l}$; $NOEC/48h = 0,006 \text{ mg/l}$ jsem získal multiplikační faktor a následně provedl výpočet. Jelikož je látka nesnadno rozložitelná, vybral jsem a počítal s multiplikačním faktorem 10.

Tabulka 43 Multiplikační faktory pro vysoce toxické složky směsi podle nařízení [23]

Akutní toxicita	Multiplikační faktor	Chronická toxicita	Multiplikační faktor	
Hodnota $L(E)C_{50} \text{ mg/l}$		Hodnota $NOEC \text{ mg/l}$	NRD složky	RD složky
$0,1 < L(E)C_{50} \leq 1$	1	$0,01 < NOEC \leq 0,1$	1	—
$0,01 < L(E)C_{50} \leq 0,1$	10	$0,001 < NOEC \leq 0,01$	10	1
$0,001 < L(E)C_{50} \leq 0,01$	100	$0,0001 < NOEC \leq 0,001$	100	10
$0,0001 < L(E)C_{50} \leq 0,001$	1000	$0,00001 < NOEC \leq 0,0001$	1 000	100
NRD = nesnadno rozložitelné RD = snadno rozložitelné				

Klasifikaci směsi pro **akutní nebezpečnost** jsem provedl podle tabulky 4.1.1 (tabulka 44) kde jsem opět vyznačil správnou kategorii – **akutní toxicita 1 (Aquatic acute 1)**.

Tabulka 44 Klasifikace směsi pro akutní nebezpečnost na základě součtu klasifikovaných složek

Součet složek zařazených do:	Směs se zařadí do:
Kategorie Akutní toxicita $1 \times M (a) \geq 25 \%$	Kategorie Akutní toxicita 1

Klasifikaci směsi pro **chronickou nebezpečnost** jsem provedl podle tabulky 4.1.2 (tabulka 45) kde jsem opět vyznačil správnou kategorii – **chronická toxicita 1 (Aquatic chronic 1)**.



Tabulka 45 Klasifikace směsi pro chronickou (dlouhodobou) nebezpečnost na základě součtu klasifikovaných složek podle nařízení

Součet složek zařazených do kategorie (kategorií):	Směs se zařadí do kategorie:
Chronická toxicita $1 \times M (a) \geq 25 \%$	Chronická toxicita 1
$(M \times 10 \times \text{Chronická toxicita 1}) + \text{Chronická toxicita 2} \geq 25 \%$	Chronická toxicita 2
$(M \times 100 \times \text{Chronická toxicita 1}) + (10 \times \text{Chronická toxicita 2}) + \text{Chronická toxicita 3} \geq 25$	Chronická toxicita 3

%	
Chronická toxicita 1 + Chronická toxicita 2 + %	Chronická toxicita 4





7.3 Závěr klasifikace směsi hydrazin hydrát 24%

Tabulka 46 Samostatná klasifikace směsi podle DSD

Název výrobku/přípravku	Identifikátory	%	67/548/EHS Klasifikace	Výstražné symboly
hydrazin	ES: 206-114-9 CAS: 302-01-2 Index: 007-008-00-3	24	Carc. Cat. 2; R45 Xn; R20/21/22 C; R34 R43 N; R50/53	 

Mnou stanovená výsledná klasifikace podle směrnice DSD (tabulka 46) a dle nařízení CLP (tabulka 47) je odlišná od výsledné klasifikace dodavatele hydrazin hydrátu 24%, která je uvedena v bezpečnostním listě, v nebezpečné vlastnosti **toxicita**.

Tabulka 47 Samostatná klasifikace směsi podle CLP

Mezinárodní identifikace chemických látek	Číslo ES	Číslo CAS	Klasifikace	Označení		Konce ntrace složky (Hmot. %)
			Kódy tříd a kategorií nebezpečnosti	Kódy standardních vět o nebezpečnosti	Výstražné symboly	
hydrazine	206-114-9	302-01-2	Carc. 1B Acute Tox. 4 Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350 H302 H311 H331 H314 H317 H400 H410	   	24

Dodavatel ve svém bezpečnostním listu (příloha 5) neuvádí dosud klasifikaci směsi podle nařízení CLP. Při porovnání obou klasifikací je zřejmé, že klasifikace podle CLP je přísnější, tudíž pro pracovníky a veřejnost bezpečnější.

Závěr

V oblasti klasifikace chemických látek a směsí došlo k určitým změnám, kterými se do určité míry tato práce věnuje. Klasifikování látek podle směrnice DSD už neplatí, plně se přešlo na klasifikaci podle nařízení CLP, ale přesto se pořád v bezpečnostních listech stará klasifikace uvádí. U směsí se nacházíme v přechodném období, kdy jsou výrobci a dovozci povinni danou směs překlasifikovat a to do 1. června roku 2015. Právě překlasifikací látek a směsí se tato práce zabývala.

Pro společnost BorsochChem MCHZ, s.r.o., se stala moje práce výstupem pro 3 konkrétní případy klasifikace. Práce splnila účel i mé očekávání, kdy jsem si osvojil postupy klasifikace látek a směsí jednak podle směrnice DSD a DPD ale hlavně dle nařízení CLP, které je hlavním nástrojem pro klasifikaci. Při klasifikaci jsem z velké části spolupracoval se systémem GHS, ze kterého nařízení CLP vychází. U klasifikace došlo k určitým nedostatkům současného systému, který s GHS souvisí. Jestliže se látka nachází v seznamu harmonizovaných látek, její klasifikace se může změnit pouze v případě, pokud je u dané nebezpečné vlastnosti minimální klasifikace. V průběhu samostatné klasifikace dicyklohexylaminu jsem se ovšem setkal s případem, kdy výsledná klasifikace byla odlišná v porovnání s harmonizovanou klasifikací. Podle mých výsledků a srovnávaných hodnot byla klasifikace GHS přísnější i když tomu tak hodnoty neodpovídaly, nicméně ponechat se musí klasifikace podle GHS. V dalších případech klasifikace, které jsem v práci neuváděl (N, N-dimetylbenzylamin, pentametyldietylentriamin), ale prováděl je v rámci pochopení a osvojení samotných postupů, jsem se setkal s opačným problémem, kdy naopak klasifikace podle GHS byla méně přísná, než hodnoty, které vedly k zařazení k přísnější klasifikace podle nařízení CLP. V takových případech musí společnosti, které na takovéto nedostatky při postupu klasifikace dojdou, podat žádost o překlasifikování u ECHA. Tyto žádosti jsou nezbytné k provedení přísnějších bezpečnostních opatření (v případě většího potenciálu nebezpečí u látky). Nicméně podání, zpracování a vyhovění těchto návrhů na upřesnění klasifikace je mnohdy tzv. běh na dlouhou trať. V současné době u chemikálií, které se vyrábí v množství více než 100 t/rok, probíhá ještě další dotestování (v souladu s rozhodnutími ECHA), což je i

případ dicyklohexylaminu, N, N-dimetylbenzylaminu a pentametyldietylentriaminu. Teprve na základě nových zjištěných skutečností (výsledků testů) proběhne případná nová samostatná klasifikace, jejíž výsledek bude poté předložen jako nový návrh na změnu harmonizované klasifikace. A však do té doby většina zodpovědných výrobců upozorňuje své odběratele na tato další nebezpečí ve svých bezpečnostních listech tak, aby následný uživatel byl dostatečně informován a přijal zvýšená bezpečnostní opatření.

Prověřil jsem klasifikaci směsi 24% hydrazin hydrátu, který je používán v BorsodChem MCHZ, s.r.o.. Od dodavatele byla provedena pouze klasifikace směsi podle směrnice DSD a DPD. Získané výsledky z mé samostatné klasifikace směsi jsou odlišné od dodavatele v oblasti nebezpečnosti pro zdraví, akutní toxicita, kdy dodavatel hodnotí směs jako toxickou při všech cestách expozice. Podle mnou provedené výpočtové metody vzhledem ke koncentraci menší než 25 % hydrazin hydrátu je výsledná klasifikace směsi jako zdraví škodlivá při všech cestách expozice. Ve všech ostatních nebezpečných vlastnostech došlo ke shodné klasifikaci jako u dodavatele.

Zároveň jsem provedl klasifikaci směsi 24% hydrazin hydrátu podle nařízení CLP. Výslednou klasifikaci CLP jsem chtěl konfrontovat s výsledky klasifikace směsí u jiných firem dodávajících 24% hydrazin hydrát, avšak nenašel jsem bezpečnostní list, který by tuto klasifikaci již zahrnoval.

Porovnáním výsledných klasifikací podle nařízení CLP a směrnic DSD a DPD jak pro látky, tak pro směsi docházím k závěru, že klasifikace dle nařízení CLP je přesnější vzhledem k dnešní lepší dostupnosti dat a přísnější vzhledem k novému systému kritérií nebezpečnosti.

Použité zdroje

- [1] IVANA BÁRTLOVÁ. *Vývoj v oblasti nebezpečných látek a přípravků*. 2. rozšířené vydání. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2012. Edice SPBI spektrum, XIV. ISBN 978-80-7385-112-5.
- [2] DRASTICHOVÁ, Vendula. *Zavádění nařízení CLP v ČR*. Ostrava, 2010. Bakalářská práce. VŠB-TUO Fakulta Bezpečnostního Inženýrství, Katedra bezpečnostního managementu. Vedoucí práce doc. Ing. Ivana Bartlová, Csc.
- [3] Česká republika. 350 ZÁKON ze dne 27. října 2011 o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon). In: *Sbírka zákonů č. 350 / 2011*. 2011, č. 350, Částka 122. Dostupné z: http://www1.cenia.cz/www/sites/default/files/zakon_350-2011.pdf
- [4] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 1999/45/ES ze dne 31. května 1999 o sbližování právních a správních předpisů členských států týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných přípravků. In: *Úřední věstník Evropské unie*. 1999. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/>
- [5] SMĚRNICE KOMISE 2009/2/ES ze dne 15. ledna 2009, kterou se po třicáté prvé přizpůsobuje technickému pokroku směrnice Rady 67/548/EHS o sbližování právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek. In: *Úřední věstník Evropské unie*. 2009. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/>
- [6] Česká republika. VYHLÁŠKA ze dne 8. prosince 2011 o hodnocení nebezpečných vlastností chemických látek a chemických směsí a balení a označování nebezpečných chemických směsí. In: *SBÍRKA ZÁKONŮ*. 2011, roč. 2011, 140. ISSN 1211-1244.
- [7] *Merck Millipore* [online]. Darmstadt: Merck KGaA, 2014 [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: http://www.merckmillipore.cz/chemicals/r%26s-phrases/c_5A6b.s1LQ0QAAAEWVOYfVhTo
- [8] *Třetí ruka* [online]. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2013 [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/chlp/narizeni-ghs-clp-/klasifikace/>

- [9] *United Nations Economic Commission for Europe* [online]. Copyright © United Nations 2000-2008 [cit. 2014-04-07]. Dostupné z: http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html
- [10] EVROPSKÁ AGENTURA PRO CHEMICKÉ LÁTKY. Úvodní pokyny k nařízení CLP. Helsinky, © 2009. Dostupné z: <http://www.echa.europa.eu/>
- [11] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006. In: *Úřední věstník Evropské unie*. 2008. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1272&qid=1396901514837&from=CS>
- [12] FUKALA, Vít. *SEVESO III direktiva a její aplikace*. Ostrava, 2013. Diplomová práce. VŠB-TUO Fakulta bezpečnostního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Ivana Bartlová, Csc.
- [13] *Evropská agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci* [online]. Copyright 1998-2013 European Agency for Safety and [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <https://osha.europa.eu/cs/faq/dangerous-substances-clp-reach/next-to-h-statement-i-also-see-euh-statements-in-the-safety-data-sheet.-what-are-these>
- [14] *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals: GHS: A Guide to The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)* [online]. Washington, 2009 [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <https://www.osha.gov/dsg/hazcom/ghs.html>
- [15] European Chemicals Agency. *Dicyclohexylamine* [online]. Helsinki, 2013 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-97d75519-346a-0ba3-e044-00144f67d031/AGGR-0b5dab5c-aea9-4271-886e-b2d70c1e2dd7_DISS-97d75519-346a-0ba3-e044-00144f67d031.html#section_1.1
- [16] *EuroChem* [online]. © Copyright 2002-2013 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.eurochem.cz/index.php?MN=V%EF%BF%BDstra%EF%BF%BDn%EF%Bf%BD+symboly&ProdID=0002B4065EB819860002E873&PHPSESSID=259...>

- [17] Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on control of major-accident hazards involving dangerous substances. In: *EUROPEAN COMMISSION*. Brussels, 21. 12. 2010. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2010:0781:FIN:EN:PDF>
- [18] *BC-MCHZ: Company information 2008*. Ostrava, 2008.
- [19] *BorsodChem MCHZ* [online]. [18.10.2010] [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.borsodchem-cz.com/About-us/History.aspx>
- [20] *European Chemicals Agency (ECHA)* [online]. Helsinki, © European Chemicals Agency, 2013 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.echa.europa.eu/web/guest/about-us>
- [21] *Encyklopedie BOZP* Encyklopedie BOZP: Encyklopedie BOZP [online]. 1. vyd. 2008, 26. 8. 2008 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://ebozp.vubp.cz/wiki/index.php/LC50>
- [22] *Encyklopedie BOZP: Encyklopedie BOZP* [online]. 1. vyd. 2008, 26. 8. 2008 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: http://ebozp.vubp.cz/wiki/index.php/Encyklopedie_BOZP:Encyklopedie_BOZP
- [23] NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 286/2011 ze dne 10. března 2011, kterým se pro účely přizpůsobení vědeckotechnickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí. In: *Úřední věstník*. 2011. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011R0286-20130701&qid=1397073264870&from=CS>
- [24] European Chemicals Agency. *N,N-dimethylisopropylamine* [online]. Helsinki, 2013 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-dcebb44a-ea8d-311a-e044-00144f67d031/DISS-dcebb44a-ea8d-311a-e044-00144f67d031_DISS-dcebb44a-ea8d-311a-e044-00144f67d031.html
- [25] *NODUS ECOLOGY S.R.O.* [online]. © 2012 Nodus ecology [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.nodus-ecology.cz/obsah/prepocet-ppm-na-mg>

- [26] European Chemicals Agency. *Hydrazine* [online]. Helsinki, 2013 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-97df34b8-7ce7-3529-e044-00144f67d031/DISS-97df34b8-7ce7-3529-e044-00144f67d031_DISS-97df34b8-7ce7-3529-e044-00144f67d031.html
- [27] Česká republika. 402 VYHLÁŠKA ze dne 8. prosince 2011 o hodnocení nebezpečných vlastností chemických látek a chemických směsí a balení a označování nebezpečných chemických směsí. In: *Sbírka zákonů*. 2011, roč. 2011, 140. Dostupné z: http://www1.cenia.cz/www/sites/default/files/vyhl%C3%A1%C5%A1ka_402-2011.pdf
- [28] *BEZPEČNOSTNÍ LIST - DICYKLOHEXYLAMIN TECHNICKÝ*. 6. vyd. Ostrava, 01.02.2013.
- [29] *BEZPEČNOSTNÍ LIST - N,N-DIMETYLISOPROPYLAMIN*. 4. vyd. Ostrava, 24.06.2013.
- [30] *BEZPEČNOSTNÍ LIST dle vyhlášky 460/2005 Sb. a podle předpisu (EU) č. 1907/2006: HYDRAZIN HYDRÁT 24 %*. Ostrava, 4. 3. 2009.

Seznam zkratek

ADR - Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí

ATE - odhady akutní toxicity

CLP - nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí

CSR - Zpráva o chemické bezpečnosti (*Chemical Safety Report*)

č. - číslo

ČR - Česká republika

DMIPA - N, N-Dimetylisopropylamin

DNEL - odvozená úroveň, při které nedochází k nepříznivým účinkům na zdraví

DPD - směrnice pro nebezpečné přípravky

DSD - směrnice pro nebezpečné látky

EC₅₀ - účinná/efektivní koncentrace

EHS - Evropské hospodářské společenství

EHS - Evropské hospodářské společenství

ECHA – Evropská agentura pro chemické látky

ELINCS - Seznam nových látek

ES - Evropské společenství

EU - Evropská Unie

EUH - věty - standardní věty o nebezpečnosti stanovené podle směrnic DSD a DPD, které ale dosud nebyly zahrnuty v systému GHS

GHS - Globální Harmonizovaný Systém Klasifikace a Značení Chemických látek

H - věty - Standardní věty o nebezpečnosti, údaje o nebezpečnosti (*Hazard statement*)

IC₅₀ - je střední inhibiční koncentrace, při které je 50 % zkoumaných organismů (buněk) mrtvých.

ISO - Mezinárodní organizace pro normalizaci (*International Organization for Standardization*)

LC₅₀ - inhalační expozice

LD₅₀ - orální, dermální expozice

NOAEL - dávka, při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek

NOEC - koncentrace nevyvolávající viditelný efekt

OHSAS - Systémy managementu bezpečnosti a ochrany zdraví při práci (*Occupational Health and Safety Assessment Specification*)

OSN - Organizace spojených národů (*United Nations Organization*)

P - věta - pokyny pro bezpečné zacházení (*Precautionary statement*)

R - věta - standardní věty označující specifickou rizikovost

REACH - nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky

S - věta - standardní pokyny pro bezpečné zacházení

Sb. - sbírka

SEVESO - Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2012/18/EU

Tab. - tabulka

UN - Spojené národy (*United Nations*)

Seznam tabulek

Tabulka 1 Minimální koncentrace nebezpečných látek, které se berou v úvahu při klasifikaci látek a přípravků [3]	15
Tabulka 2 písemné označení nebezpečných vlastností	18
Tabulka 3 Stará klasifikace dicyklohexylaminu [15, 16]	21
Tabulka 4 Orientační tabulka tříd a vlastností pro fyzikální nebezpečnost [2]	28
Tabulka 5 Orientační tabulka tříd a vlastností nebezpečnosti pro zdraví [2]	29
Tabulka 6 Orientační tabulka tříd a vlastností nebezpečnosti pro životní prostředí [2]	29
Tabulka 7 Orientační tabulka pro změny v terminologii	31
Tabulka 8 dicyklohexylamin v seznamu harmonizovaných látek	42
Tabulka 9 Kritéria pro hořlavé kapaliny [11]	44
Tabulka 10 Přepočet experimentálně získaných hodnot rozmezí akutní toxicity (nebo kategorií nebezpečnosti pro akutní toxicitu) pro bodové odhady akutní toxicity pro účely klasifikace pro příslušné expozice [11]	45
Tabulka 11 Vybrané údaje na štítku pro akutní toxicitu	46
Tabulka 12 Kategorie a podkategorie pro žíravost pro kůži [11]	47
Tabulka 13 Údaje na štítku pro žíravost/dráždivost pro kůži	47
Tabulka 14 vybrané údaje na štítku pro třídu nebezpečný pro vodní prostředí	50
Tabulka 15 Vybrané údaje na štítku pro třídu nebezpečný pro vodní prostředí	51
Tabulka 16 Kategorie klasifikace pro nebezpečnost pro vodní prostředí [23]	52
Tabulka 17 Sumarizační tabulka klasifikace dicyklohexylaminu	55
Tabulka 18 Identifikační tabulka (DMIPA)	56
Tabulka 19 Klasifikace DMIP podle směrnice 67/548/EHS	57
Tabulka 20 Kritéria pro hořlavé kapaliny [11]	58
Tabulka 21 Vybrané údaje na štítku pro hořlavé kapaliny	58
Tabulka 22 Přepočet experimentálně získaných hodnot rozmezí akutní toxicity (nebo kategorií nebezpečnosti pro akutní toxicitu) pro bodové odhady akutní toxicity pro účely klasifikace pro příslušné expozice [11]	59
Tabulka 23 Vybrané údaje na štítku pro akutní toxicitu	60
Tabulka 24 Údaje na štítku pro žíravost/dráždivost pro kůži	61
Tabulka 25 Údaje na štítku pro vážné poškození očí	61
Tabulka 26 Údaje na štítku klasifikace pro toxicitu pro specifické cílové orgány po jednorázové expozici	62
Tabulka 27 Kategorie klasifikace pro nebezpečnost pro vodní prostředí	64
Tabulka 28 vybrané údaje na štítku pro dlouhodobou nebezpečnost pro životní prostředí	65
Tabulka 29 Souhrnná tabulka klasifikace DMIPA	66
Tabulka 30 Orientační tabulka klasifikace hydrazinu podle DSD/DPD	67
Tabulka 31 Tabulka ze seznamu harmonizovaných látek jako 100% čistá látka [11]	68
Tabulka 32 Koncentrační limity pro stanovení karcinogenity, mutagenity a reprodukční toxicity[27]	69
Tabulka 33 Koncentrační limity pro stanovení toxicity a zdraví škodlivosti [27]	69
Tabulka 34 Koncentrační limity pro stanovení žíravosti a dráždivosti [27]	70
Tabulka 35 Koncentrační limity pro stanovení senzibilizace [27]	70

Tabulka 36 Akutní toxicita pro vodní prostředí a dlouhodobé nepříznivé účinky [27]	71
Tabulka 37 Akutní toxicita pro vodní prostředí a dlouhodobé nepříznivé účinky látek vysoce toxických pro vodní prostředí [27]	71
Tabulka 38 Klasifikace složek směsi podle CLP (uvedené v databázi ECHA)	72
Tabulka 39 Obecné koncentrační limity složek směsi klasifikovaných jako karcinogen, které vedou ke klasifikaci směsi	73
Tabulka 40 Přepočet experimentálně získaných hodnot rozmezí akutní toxicity (nebo kategorií nebezpečnosti pro akutní toxicitu) pro bodové odhady akutní toxicity pro účely klasifikace pro příslušné expozice.....	74
Tabulka 41 koncentrační limity složek klasifikovaných pro žíravost/dráždivost, které vedou ke klasifikaci směsi.....	74
Tabulka 42 Koncentrační limity složek senzibilizující kůži nebo dýchací cesty, které vedou ke klasifikaci směsi.....	75
Tabulka 43 Multiplikační faktory pro vysoce toxické složky směsi podle nařízení [23].....	76
Tabulka 44 Klasifikace směsí pro akutní nebezpečnost na základě součtu klasifikovaných složek	76
Tabulka 45 Klasifikace směsí pro chronickou (dlouhodobou) nebezpečnost na základě součtu klasifikovaných složek podle nařízení	76
Tabulka 46 Samostatná klasifikace směsi podle DSD.....	77
Tabulka 47 Samostatná klasifikace směsi podle CLP	77

Seznam obrázků

Obrázek 1 Výstražné symboly nebezpečnosti [12].....	26
Obrázek 2 Čtyři základní kroky klasifikace látek [10]	39
Obrázek 3 Strukturovaný vzorec dicyklohexylaminu [15].....	43
Obrázek 4 Kategorie látek představující dlouhodobou nebezpečnost pro vodní prostředí [23].....	52
Obrázek 5 Strukturovaný vzorec N, N-dimetylisopropylaminu [24]	57
Obrázek 6 Strukturovaný vzorec hydrazinu [26].....	67

Seznam příloh

Příloha 1 Aspekty, které je třeba zvážit při používání harmonizovaných klasifikací [2] **Chyba! Záložka není definována.**

Příloha 2 Srovnání detailních změn směrnic DSD/DPD se nařízením CLP [10] .. **Chyba! Záložka není definována.**

Příloha 3 Bezpečnostní list dicyklohexylamin technický [28] .. **Chyba! Záložka není definována.**

Příloha 4 Bezpečnostní list N, N-dimetylisopropylaminu [29]. **Chyba! Záložka není definována.**

Příloha 5 Bezpečnostní list hydrazin hydrát 24 % [30]..... **Chyba! Záložka není definována.**